RESEARCH LABORATORY LIBRARY
AEI (RUGBY) LTD.
RUGBY.

D. J. Dallin

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · R. STREBINGER - Wien
C. L. WILSON - Belfast · M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL - Wien

1961
ERSTES HEFT
MIT 81 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 24. OKTOBER 1960

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1961

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint ab 1957 zu einem festen Jahresbezugspreis. Im Jahre 1960 wird ein Band von etwa 1000 Seiten Umfang zum Jahresbezugspreis von S 732.–, DM 122.–, sfr. 124.90, £ 29.–, $ 10/7/6 erscheinen. Der Band setzt sich aus 6 Heften zusammen, die in Abständen von etwa 2 Monaten herausgegeben werden.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als 1½ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Einganges der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:
Editor of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:
Prof. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:
Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:
Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:
Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1961 Inhaltsverzeichnis 1. Heft

Seite

Mukherji, Anil K. Spot Test for Ruthenium(3) and *p*-Phenylenediamine 1

Ashworth, M. R. F. A Turbidimetric Micromethod for Analysis of Hydrazine 5

Weiß, R. Komplexchemische Indentifizierung von Pyrimidinderivaten im Mikromaßstab ... 11

Jungreis, E., and **J. C. Soriano.** Microdetermination of *p*-Aminophenol 26

Neu, R. Der Nachweis des Tetraphenyloborations ... 32

Tewari, Swarup Narain. Detection of Reducing Sugars in Urine Specimens by Paper-Chromatography ... 37

Schulek, E., und **J. Laszlovszky.** Über die Trennung und Bestimmung von Kobaltspuren in Gegenwart größerer Mengen von Kupfer, Eisen, Silber und Zink ... 41

Crawford, A., M. Glover, and **J. H. Wood.** The Direct Determination of Organic Oxygen in Coals ... 46

Benisz, J., J. Koszelski und **J. Stoch.** Eine neue Kernplattenmethode zur Bestimmung der Thoriumkonzentration in verschiedenen Stoffen 59

Churáček, J. Papierchromatographische Trennung und Identifizierung der Fettsäuren C_4 bis C_{14} als 2,4-Dinitrobenzylester. II ... 65

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · R. STREBINGER - Wien
C. L. WILSON - Belfast · M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL - Wien

1961

MIT 253 TEXTABBILDUNGEN

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1961

Inhaltsverzeichnis

Erstes Heft

(Abgeschlossen am 24. Oktober 1960)

Seite

Mukherji, Anil K. Spot Test for Ruthenium(3) and *p*-Phenylenediamine 1

Ashworth, M. R. F. A Turbidimetric Micromethod for Analysis of Hydrazine 5

Weiß, R. Komplexchemische Indentifizierung von Pyrimidinderivaten im Mikromaßstab 11

Jungreis, E., and **J. C. Soriano.** Microdetermination of *p*-Aminophenol 26

Neu, R. Der Nachweis des Tetraphenyloborations 32

Tewari, Swarup Narain. Detection of Reducing Sugars in Urine Specimens by Paper-Chromatography 37

Schulek, E., und **J. Laszlovszky.** Über die Trennung und Bestimmung von Kobaltspuren in Gegenwart größerer Mengen von Kupfer, Eisen, Silber und Zink 41

Crawford, A., M. Glover, and **J. H. Wood.** The Direct Determination of Organic Oxygen in Coals 46

Benisz, J., J. Koszelski und **J. Stoch.** Eine neue Kernplattenmethode zur Bestimmung der Thoriumkonzentration in verschiedenen Stoffen 59

Churáček, J. Papierchromatographische Trennung und Identifizierung der Fettsäuren C_4 bis C_{14} als 2,4-Dinitrobenzylester. II 65

Meier, E. Maßanalytische Bestimmung von Phosphor in organischen Substanzen 70

Newman, D. G., and **C. Tomlinson.** Potentiometric Finish in the Schöniger Halogen Method 73

Wahhab, Samiha M. Abdel. A New Method for the Isolation and Estimation of Furan-2,5-Dicarboxylic Acid in Human Urine 75

Meyer, S., und **O. G. Koch.** Mikroanalyse von Eisen und Stahl. I. Silicium 82

Jones, W. F. Studies in Qualitative Inorganic Analysis. Part XVII... 88

Fukker, K., und **A. J. Hegedüs.** Die polarographische Bestimmung von Eisenspuren in Molybdän und Molybdänverbindungen 92

Borecký, J., und **J. Gasparič.** Papierchromatographische Trennung und Identifizierung der Polyäthylenglykole und ihrer Monoäther..... 96

Hamann, V., und **A. Herrmann.** Zur Bestimmung von Aldehyden und Ketonen in Lebensmitteln. II..... 105

Seite

Gregorowicz, Z., und **F. Buhl.** Turbidimetrische Bestimmung von Kalium und Ammonium nebeneinander mit Natriumtetraphenylborat 129

Meyer, S., und **O. G. Koch.** Mikroanalyse von Eisen und Stahl. I. Silicium 134

Reimers, H. Der Stabofen, ein Hilfsmittel der Mikrochemie. I 140

Reimers, H. Der Stabofen, ein Hilfsmittel der Mikrochemie. II..... 145

Reimers, H. Der Stabofen, ein Hilfsmittel der Mikrochemie. III..... 149

Dezsö, I., und **T. Fülöp.** Die Bestimmung des Eisens und Kupfers im Blutserum 154

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 158

Buchbesprechungen 164

Zweites Heft

(Abgeschlossen am 17. Jänner 1961)

Hegedüs, A. J., und **M. Dvorsky.** Die mikrotitrimetrische Bestimmung von Arsenspuren in Wolfram, Molybdän und in einigen anderen Metallen 169

Hegedüs, A. J., und **M. Dvorsky.** Über einige Fehlerquellen bei der mikrotitrimetrischen Arsenbestimmung nach Bodnár, Szép und Cieleszky 181

Hegedüs, A. J., und **M. Dvorsky.** Über die Arsenwasserstoffentwicklung aus alkalischer Lösung 186

Weisz, H., und **L. J. Ottendorfer.** Semiquantitative Autoradiographie mit Hilfe des Ringofens. I..... 191

Neu, R. Der Nachweis von 2'-Hydroxychalconen mit Borverbindungen. I. Bortrifluorid 206

Jones, W. F. Studies in Qualitative Inorganic Analysis. Part XVIII. The Removal of Thiosulfate Ion 214

Otozai, K., and **K. Mizumoto.** A Co-precipitation and Spectrophotometric Determination of Micro-Quantities of Iron in Japanese Brewing Water and Liquor 217

Fukker, K., und **A. J. Hegedüs.** Die kolorimetrische Bestimmung von Siliciumspuren in Molybdän und Molybdänverbindungen..... 227

Antal, P. Fehlerquellen bei der polarographischen Bestimmung von Mikrogrammengen Uran (nach der Anreicherung aus festen Proben und Wässern) 235

Hainberger, L., S. J., und **S. Cuadrado Sanchez.** Zum Nachweis des Thoriums mit Alizarin S und seine Bestimmung am Ringofen nach Weisz 245

Hahn, H., und **H. Bartels.** Über eine indirekte potentiometrische Methode zur Bestimmung von Mikromengen Selen 250

Korkisch, J. Methode zur spektrophotometrischen Bestimmung von Titan in Stählen 262

Leithe, W., und **A. Hofer.** Über Magnesiumbestimmungen durch Atomarabsorptions-Flammenphotometrie 268

Leithe, W., und **A. Hofer.** Über Magnesiumbestimmungen durch Atomarabsorptions-Flammenphotometrie. II. Bestimmung des Magnesiums in Aluminium-Legierungen 277

Seite

Mešiček, Neda. Zur quantitativen papierchromatographischen Bestimmung der Alkaloide aus Stechapfel (Datura Stramonium) 283

Laszlovszky, J. Experimentelle Beiträge zur katalytischen Bestimmung von Metallspuren 289

Spitzy, H., H. Skrube und **K. Müller.** Radiochemische Untersuchungen des Verhaltens anorganischer Ionen bei Gel-Filtration mit Sephadex 296

Scher, A. Die Analyse von Tocopherolgemischen mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie 308

Pohl, F. A., und **W. Bonsels.** Zur Spurenanalyse reinen Goldes 314

Schöffmann, E., und **H. Malissa.** Beitrag zur flammenphotometrischen Bestimmung kleiner Mengen Metalldiäthyldithiocarbamat nach Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff 319

Täufel, K., F. Kretzschmann und **Cl. Franzke.** Polarographische Studien über das Verhalten von p-Benzochinon und p-Benzohydrochinon während der Autoxydation von Äthyllinolat 323

Kaufmann, H. P., und **H. J. Hennig.** Die Papierchromatographie auf dem Fettgebiet. Die Reduktion von Carbonylverbindungen auf dem Papier 333

Malissa, H. Ein Beitrag zu den Benennungsproblemen in der Mikrochemie 343

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 348

Buchbesprechungen 359

Drittes Heft

(Abgeschlossen am 24. Februar 1961)

Datta, S. K., and **S. N. Saha.** Tests for Metal Ions and Fluoride with Mononitrosochromotropic Acid 361

Singh, E. J., and **A. K. Dey.** Separation and Micro-Identification of Metallic Ions by Ring Oven Technique. I. 366

Večeřa, M., D. Šnobl und **L. Synek.** Über Kinetik und Mechanismus der katalytischen Schnellverbrennung bei der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen. XXVII 370

Ackermann, G., und **C. Alferi.** Zur Verwendung von Perlenreaktionen in der quantitativen Mikroanalyse. I 390

Dirscherl, A., und **F. Erne.** Mercurimetrische Mikrobestimmung von Hydrochloriden, Hydrobromiden und Jodmethylaten organischer Basen im Dezimilligrammbereich 401

Guagnini, O. A., E. E. Vonesch y **M. H. C. K. de Riverós.** Estudios sobre ácidos hidroxámicos. XI 408

Lawson, G. J., and **J. W. Purdie.** Micro-Scale Separation of Mixtures of Acids Using Ion-Exchange Resins 415

Greenfield, S., R. A. D. Smith, and **I. L. Jones.** A Method of General Applicability for the Micro Determination of Chlorine, Bromine and Iodine 420

Hochenegger, M. Ein einfacher und handlicher Apparat zur Erzeugung reinsten Kohlendioxyds für die Stickstoffbestimmung nach Dumas-Pregl 431

Seite

Pungor, E., B. Weszprémy und **M. Pályi.** Untersuchungen mit dem Zeiss-Flammenphotometer mit Nebelkammer 436

Micheel, F., und **W. Leifels.** Papierchromatographische Trennungen von Alkaloidgemischen an Succinylzellulose-Papieren 444

White, D. C. Micro Determination of Chlorine or Bromine in Organic Compounds 449

Tomlinson, C. Studies on the Thermoelectric Microdetermination of Molecular Weight 457

Micheel, F., und **W. Leifels.** Chromatographische Trennung substituierter Carbonsäuren, Phenole und aromatischer Carbo- und Heterocyklen an abgewandelten Zellulosepapieren 467

Pella, E. Über die Mikrobestimmung von Halogen und Schwefel im Sauerstoffstrom 472

Miravet, Maria del Carmen et **Claude Rocchiccioli.** Etude par spectrographie d'absorption infrarouge des produits de décomposition du mélange chlorate de potassium — bioxyde de manganèse 484

Gölles, F. Zur Mikroanalyse wäßriger Salzlösungen. I 487

Dupuis, Thérèse. Etude comparée par spectrographie d'absorption infrarouge des complexes aquofluorés et aquochlorés du fer-III du type $M_2[FeF_5(H_2O)]$ 498

Sawicki, E., T. W. Stanley, and **W. Elbert.** New Method for the Spectrophotometric Determination and Characterization of *N,N*-Dialkylanilines, Diphenylamines and Carbazoles Using 5-Nitroisatin 505

Anger, V. Ein Polymethinfarbstoff als spezifisches Magnesiumreagens in der Tüpfelanalyse 512

Erdos, J. Mikroapparate für Extraktion und Destillation 515

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 517

Buchbesprechungen 518

Viertes Heft

(Abgeschlossen 31. Mai 1961)

Mitsui, T., O. Yamamoto, and **K. Yoshikawa.** Silver Granules as an Absorbent of Halogens and Oxides of Sulphur 521

Mitsui, T., and **K. Yoshikawa.** Avoidance of the Weighing Problem Arising from Electrostatic Charge 527

Luis, P. Scheme for the Systematic Identification of Barium, Strontium and Calcium in Mixtures 529

Korkisch, J., and **G. E. Janauer.** On the Use of Azo Dyes for the Spectrophotometric Determination of Uranium and Thorium in Mixed Solvents 537

Hennart, Claude. Applications de la chélatométrie 543

Peters, K. Über den Nachweis und die Ausbreitung unwägbarer Aerosolteilchen 550

Stegemann, H., und **Gertrud Bernhard.** Die Trennung und Analyse von Aminosäuren im Ultramikro-Maßstab 555

Seite

Korkisch, J. Azofarbstoffe als Reagenzien zur spektrophotometrischen Bestimmung von Mikrogrammengen Molybdän 564

Dutt, N. K., and **A. Dutta Ahmed.** Dalzin (Diallyl-Dithio-Carbamido Hydrazine) as a Micro-Reagent. I. 571

Knobloch, W., F. Knobloch und **G. Mai.** Über einen neuen Mikroverbrennungsautomaten zur serienmäßigen C-, H- und N-Bestimmung 576

Pietsch, R., und **E. Pichler.** Über die Extrahierbarbeit von Metallverbindungen aliphatischer Arson- und Arsinsäuren mit organischen Lösungsmitteln 582

Ehrenberger, F. Neue Schnellmethode zur mikroanalytischen Bestimmung von Halogenen in organischen Substanzen. Die Bestimmung von Jod 590

Feigl, F., D. Haguenauer-Castro und **E. Libergott.** Nachweis von Arylsulfinsäuren in der Tüpfelanalyse 595

Janauer, G. E., F. Tera und **J. Korkisch.** Spektrophotometrische Bestimmung von Vanadium mit Solochrome Black RN 599

Pansare, V. S., and **V. N. Mulay.** Direct Micro Determination of Oxygen in Organic Compounds 606

Pilz, W. Methode zur photometrischen Mikrobestimmung kleiner Mengen β-Naphthol in Gegenwart eines großen Überschusses verschiedener β-Naphthylester-Emulsionen und deren Verwendung zur Bestimmung der „Aromatischen Esterase" in biologischem Material 614

Struck, H. Trennung und Bestimmung von Oestron, 17β-Oestradiol und 16α-, 17β-Oestriol mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie 634

de Sousa, A. Micro-Determination of Potassium with EDTA 644

Pirtea, Th. I., und **M. Dumitru.** Eine mikrogravimetrische Bestimmungsmethode für Kobalt in Gegenwart anderer Elemente 647

Anand, V. D. A New Sensitive and Specific Test for Cobalt 650

Gore, T. S., and **S. S. Gupte.** The Microdetermination of C-Methyl Groups in Organic Compounds 654

Monkman, J. L. Microslide Ring Dishes (Short communication) 664

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 667

Buchbesprechungen 686

Fünftes Heft

(Abgeschlossen am 20. September 1961)

Varsányi, D. V. Apparatus for Semi-Continuous Operation in Flame-Photometry 689

Kainz, G., und **J. Mayer.** Über die Absorption von Stickstoffdioxyd bei der C-H-Analyse. Mangandioxyd als Absorptionsmittel 693

Costa Spinola, A. C. A Qualitative Test for Lead with Chloranilic Acid 701

Mitsui, Tetsuo. An Electrically-Heated Furnace for Organic Elementary Analysis 704

Seite

Štolc, V. Optimal Conditions for the Catalytic Action of Iodine in the Sandell-Kolthoff Reaction 710

Hegedüs, A. J., und **M. Bali.** Beitrag zur kolorimetrischen Bestimmung von Magnesiumspuren in Nickel und Nickelverbindungen 721

de Sousa, A. Le dosage micro-chélatométrique du Rubidium 729

de Sousa, A. La micro-détermination du Lithium avec EDTA 732

Gundlach, H. Tüpfelmethode auf Phosphat, angewandt in prähistorischer Forschung (als Feldmethode) 735

Karpitschka, N. Über abnormale Ergebnisse bei der O-Methylgruppenbestimmung in substituierten Trimethylammonium-pyrimidinchloriden 738

Nair, Ramachandran C. G., V. R. Satyanarayana Rao, and **A. R. Vasudeva Murthy.** Spectrophotometric Determination of Copper with Piperidinium Piperidyl Dithioformate 741

Perold, G. W., and **F. W. G. Schöning.** A Micro-Ebulliometer of the Menzies-Wright Type Using 0,3 ml of Solvent 749

Manoušek, O., und **Petra Kočová.** Polarographische Bestimmung des Pyridoxols in pharmazeutischen Präparaten 754

Viltange, M. Sur une réaction dans l'état solide entre le pentoxyde d'Antimoine et le mélange oxyde-nitrate de Fer-III 762

Varsányi, D. V. Apparatus for Rapid Serial p_H and pCl Micro Determinations 770

Kainz, G., und **H. Horwatitsch.** Zur Kenntnis der Vorgänge bei der C-H-Analyse 777

Laszlovszky, J. Anmerkung zu meiner Abhandlung „Experimentelle Beiträge zur katalytischen Bestimmung von Metallspuren" 786

Haas, W., und **P. Winterstein.** Glycindithiocarbaminsaures Ammonium als neues Reagens in der anorganischen Analytik 787

Campiglio, A. Automatische Temperaturregelung des Kontaktofens für die Sauerstoffbestimmung nach Unterzaucher 796

Obruba, K. Die Mikrobestimmung der Oxyäthylengruppe 801

Kosaric, N., und **G. Leliaert †.** The Separation of In, Sn, and Sb by Liquid-Liquid Extraction 806

Buděšinský, B. Eine Universalapparatur für gasometrische Mikrobestimmungen 811

Winter, E. Papierchromatographie in kleinem Maßstab (Kurze Mitt.) ... 816

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 819

Buchbesprechungen 830

Sechstes Heft

(Abgeschlossen am 8. November 1961)

Seite

Mlinkó, S. Gasvolumetrische Sauerstoffbestimmung in organischen Verbindungen nach dem Hydrierverfahren 833

Mlinkó, S. Gravimetrische Halogenbestimmung in organischen Verbindungen nach dem Hydrierverfahren 854

Pietsch, R., und **E. Pichler.** Über Extraktionen von Metallverbindungen der Di-n-Butylarinsäure 860

Dirscherl, A., und **F. Erne.** Mercurimetrische Bestimmung von organisch gebundenem Chlor und Brom im Dezimilligrammbereich 866

Meisel, T., A. Németh und **L. Erdey.** Anwendung der Ringofenmethode zum Nachweis einiger Heteroelemente in organischen Verbindungen 874

Korkisch, J., and **G. E. Janauer.** The Spectrophotometric Determination of Thorium with Eriochrome Black T 880

Schmid, E., F. Grass und **F. Hecht.** Gammaspektrometrische Untersuchungen atmosphärischer Niederschläge auf ihren Gehalt an Radionukliden 884

Sawicki, E., T. W. Stanley, and **W. C. Elbert.** Spot Test and Spectrophotometric Determination of Nitrites and Aromatic Nitrosamines which Benzaldehyde 2-Benzothiazolylhydrazone and p-Phenylazoaniline 891

Prazak, G. Technique for the Performance of Preliminary Tests on a Small Particle 899

Bognár, J. Die katalytischen Reaktionen bei der Spurenanalyse und die Untersuchung ihrer Mechanismen. I 901

Pietsch, R., und **E. Pichler.** Extraktive Abtrennung von Zink als Verbindung der Di-n-Butylarsinsäure 914

Shead, A. C. The Control of Geometric Form in Lead Chloride Crystals for the Production of Characteristic Profile Angles. Application to the Identification of Lead 923

D'Ambrosio, A. Über das Problem der Grundverunreinigungen der Atmosphäre 927

Prey, V., H. Berbalk und **M. Kausz.** Beiträge zur Chromatographie organischer Substanzen. VI. Die Dünnschichtchromatographie der Kohlehydrate 968

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 979

Buchbesprechungen 985

Sachregister — Subject Index — Table des matières 987

Autorenverzeichnis

Ackermann, G. und *Alferi, C.* Zur Verwendung von Perlenreaktionen in der quantitativen Mikroanalyse. I. S. 390.

Alferi, C. siehe *Ackermann, G.* S. 390.

Ambrosio, A. D'. Über das Problem der Grundverunreinigungen der Atmosphäre. S. 927.

Anand, V. D. A New Sensitive and Specific Test for Cobalt. S. 650.

Anger, V. Ein Polymethinfarbstoff als spezifisches Magnesiumreagens in der Tüpfelanalyse. S. 512.

Antal, P. Fehlerquellen bei der polarographischen Bestimmung von Mikrogrammengen Uran (nach der Anreicherung aus festen Proben und Wässern). S. 235.

Ashworth, M. R. F. A Turbidimetric Micromethod for Analysis of Hydrazine. S. 5.

Bali, M. siehe *Hegedüs, A. J.* S. 721.

Bartels, H. siehe *Hahn, H.* S. 250.

Benisz, J., Koszelski, J. und *Stoch, J.* Eine neue Kernplattenmethode zur Bestimmung der Thoriumkonzentration in verschiedenen Stoffen. S. 59.

Berbalk, H. siehe *Prey, V.* S. 968.

Bernhard, G. siehe *Stegemann, H.* S. 555.

Bognár, J. Die katalytischen Reaktionen bei der Spurenanalyse und die Untersuchung ihrer Mechanismen. I. S. 901.

Bonsels, W. siehe *Pohl, F. A.* S. 314.

Borecký, J. und *Gasparič, J.* Papierchromatographische Trennung und Identifizierung der Polyäthylenglykole und ihrer Monoäther. S. 96.

Buděšínský, B. Eine Universalapparatur für gasometrische Mikrobestimmungen. S. 811.

Buhl, F. siehe *Gregorowicz, Z.* S. 129.

Campiglio, A. Automatische Temperaturregelung des Kontaktofens für die Sauerstoffbestimmung nach Unterzaucher. S. 796.

Churáček, J. Papierchromatographische Trennung und Identifizierung der Fettsäuren C_4 bis C_{14} als 2,4-Dinitrobenzylester. II. S. 65.

Crawford, A., Glover, M., and *Wood, J. H.* The Direct Determination of Organic Oxygen in Coals. S. 46.

Cuadrado Sanchez, S. siehe *Hainberger S. J., L.* S. 245.

Datta, S. K. and *Saha, S. N.* Tests for Metal Ions and Fluoride with Mononitrosochromotropic Acid. S. 361.

Dey, A. K. siehe *Singh, E. J.* S. 366.

Dezsö, I. und *Fülöp, T.* Die Bestimmung des Eisens und Kupfers im Blutserum. S. 154.

Dirscherl, A. und *Erne, F.* Mercurimetrische Mikrobestimmung von Hydrochloriden, Hydrobromiden und Jodmethylaten organischer Basen im Dezimilligrammbereich. S. 401.

Dirscherl, A. und *Erne, F.* Mercurimetrische Bestimmung von organisch gebundenem Chlor und Brom im Dezimilligrammbereich. S. 866.

Dumitru, M. siehe *Pirtea, Th. I.* S. 647.

Dupuis, Th. Etude comparée par spectrographie d'absorption infrarouge des complexes aquofluorés et aquochlorés du fer-III du type $M_2[FeF_5(H_2O)]$. S. 498.
Dutt, N. K. and *Dutta Ahmed, A.* Dalzin (Diallyl-Dithio-Carbamido-Hydrazine) as a Micro-Reagent. I. S. 571.
Dutta Ahmed, A. siehe *Dutt, N. K.* S. 571.
Dvorsky, M. siehe *Hegedüs, A. J.* S. 169, 181, 186.

Ehrenberger, F. Neue Schnellmethode zur mikroanalytischen Bestimmung von Halogenen in organischen Substanzen. Die Bestimmung von Jod. S. 590.
Elbert, W. siehe *Sawicki, E.* S. 505, 891.
Erdey, L. siehe *Meisel, T.* S. 874.
Erdos, J. Mikroapparate für Extraktion und Destillation. S. 515.
Erne, F. siehe *Dirscherl, A.* S. 401, 866.

Feigl, F., Haguenauer-Castro, D. und *Libergott, E.* Nachweis von Arylsulfinsäuren in der Tüpfelanalyse. S. 595.
Franzke, Cl. siehe *Täufel, K.* S. 323.
Fukker, K. und *Hegedüs, A. J.* Die kolorimetrische Bestimmung von Siliciumspuren in Molybdän und Molybdänverbindungen. S. 227.
Fukker, K. und *Hegedüs, A. J.* Die polarographische Bestimmung von Eisenspuren in Molybdän und Molybdänverbindungen. S. 92.
Fülöp, T. siehe *Dezsö, I.* S. 154.

Gasparič, J. siehe *Borecký, J.* S. 96.
Glover, M. siehe *Crawford, A.* S. 46.
Gölles, F. Zur Mikroanalyse wäßriger Salzlösungen. I. S. 487.
Gore, T. S., and *Gupte, S. S.* The Microdetermination of C-Methyl Groups in Organic Compounds. S. 654.
Grass, F. siehe *Schmid, E.* S. 884.
Greenfield, S., Smith, R. A. D., and *Jones, I. L.* A Method of General Applicability for the Micro Determination of Chlorine, Bromine and Iodine. S. 420.
Gregorowicz, Z. und *Buhl, F.* Turbidimetrische Bestimmung von Kalium und Ammonium nebeneinander mit Natriumtetraphenylborat. S. 129.
Guagnini, O. A., Vonesch, E. E. y *de Riverós, M. H. C.* Estudios sobre ácidos hidroxámicos. XI. S. 408.
Gundlach, H. Tüpfelmethode auf Phosphat, angewandt in prähistorischer Forschung (als Feldmethode). S. 735.
Gupte, S. S. siehe *Gore, T. S.* S. 654.

Haas, W. und *Winterstein, P.* Glycindithiocarbaminsaures Ammonium als neues Reagens in der anorganischen Analytik. S. 787.
Haguenauer-Castro, D. siehe *Feigl, F.* S. 595.
Hahn, H. und *Bartels, H.* Über eine indirekte potentiometrische Methode zur Bestimmung von Mikromengen Selen. S. 250.
Hainberger S. J., L. und *Cuadrado Sanchez, S.* Zum Nachweis des Thoriums mit Alizarin S und seine Bestimmung am Ringofen nach Weisz. S. 245.
Hamann, V. und *Herrmann, A.* Zur Bestimmung von Aldehyden und Ketonen in Lebensmitteln. II. S. 105.
Hecht, F. siehe *Schmid, E.* S. 884.
Hegedüs, A. J. und *Bali, M.* Beitrag zur kolorimetrischen Bestimmung von Magnesiumspuren in Nickel und Nickelverbindungen. S. 721.
Hegedüs, A. J. und *Dvorsky, M.* Die mikrotitrimetrische Bestimmung von Arsenspuren in Wolfram, Molybdän und einigen anderen Metallen. S. 169.
Hegedüs, A. J. und *Dvorsky, M.* Über die Arsenwasserstoffentwicklung aus alkalischer Lösung. S. 186.
Hegedüs, A. J. und *Dvorsky, M.* Über einige Fehlerquellen bei der mikrotitrimetrischen Arsenbestimmung nach Bodnár, Szép und Cieleszky. S. 181.

Hegedüs, A. J. siehe *Fukker, K.* S. 92, 227.
Hennart, Cl. Applications de la chélatométrie. S. 543.
Hennig, H. J. siehe *Kaufmann, H. P.* S. 333.
Herrmann, A. siehe *Hamann, V.* S. 105.
Hochenegger, M. Ein einfacher und handlicher Apparat zur Erzeugung reinsten Kohlendioxyds für die Stickstoffbestimmung nach Dumas-Pregl. S. 431.
Hofer, A. siehe *Leithe, W.* S. 268, 277.
Horwatitsch, H. siehe *Kainz, G.* S. 777.

Janauer, G. E., Tera, F. und *Korkisch, J.* Spektrophotometrische Bestimmung von Vanadium mit Solochrome Black RN. S. 599.
Janauer, G. E. siehe *Korkisch, J.* S. 537, 880.
Jones, I. L. siehe *Greenfield, S.* S. 420.
Jones, W. F. Studies in Qualitative Inorganic Analysis. Part XVII. S. 88.
Jones, W. F. Studies in Qualitative Inorganic Analysis. Part XVIII. S. 214.
Jungreis, E. and *Soriano, J. C.* Microdetermination of *p*-Aminophenol. S. 26.

Kainz, G. und *Horwatitsch, H.* Zur Kenntnis der Vorgänge bei der C-H-Analyse. S. 777.
Kainz, G. und *Mayer, J.* Über die Absorption von Stickstoffdioxyd bei der C-H-Analyse. Mangandioxyd als Absorptionsmittel. S. 693.
Karpitschka, N. Über abnormale Ergebnisse bei der O-Methylgruppenbestimmung in substituierten Trimethylammonium-pyrimidinchloriden. S. 738.
Kaufmann, H. P. und *Hennig, H. J.* Die Papierchromatographie auf dem Fettgebiet. Die Reduktion von Carbonylverbindungen auf dem Papier. S. 333.
Kausz, M. siehe *Prey, V.* S. 968.
Knobloch, F. siehe *Knobloch, W.* S. 576.
Knobloch, W., Knobloch, F. und *Mai, G.* Über einen neuen Mikroverbrennungsautomaten zur serienmäßigen C-, H- und N-Bestimmung. S. 576.
Koch, O. G. siehe *Meyer, S.* S. 82, 134.
Kočová, P. siehe *Manoušek, O.* S. 754.
Korkisch, J. Azofarbstoffe als Reagenzien zur spektrophotometrischen Bestimmung von Mikrogrammengen Molybdän. S. 564.
Korkisch, J. Methode zur spektrophotometrischen Bestimmung von Titan in Stählen. S. 262.
Korkisch, J. and *Janauer, G. E.* On the Use of Azo Dyes for the Spectrophotometric Determination of Uranium and Thorium in Mixed Solvents. S. 537.
Korkisch, J. and *Janauer, G. E.* The Spectrophotometric Determination of Thorium with Eriochrom Black T. S. 880.
Korkisch, J. siehe *Janauer, G. E.* S. 599.
Kosaric, N. and *Leliaert, G.* The Separation of In, Sn, and Sb by Liquid-Liquid-Extraction. S. 806.
Koszelski, J. siehe *Benisz, J.* S. 59.
Kretzschmann, F. siehe *Täufel, K.* S. 323.

Laszlovsky, J. Anmerkung zu meiner Abhandlung „Experimentelle Beiträge zur katalytischen Bestimmung von Metallspuren". S. 786.
Laszlovsky, J. Experimentelle Beiträge zur katalytischen Bestimmung von Metallspuren. S. 289.
Laszlovsky, J. siehe *Schulek, E.* S. 41.
Lawson, G. J. and *Purdie, J. W.* Micro-Scale Separation of Mixtures of Acids Using Ion-Exchange Resins. S. 415.
Leifels, W. siehe *Micheel, F.* S. 444, 467.
Leithe, W. und *Hofer, A.* Über Magnesiumbestimmungen durch Atomarabsorptions-Flammenphotometrie. S. 268.

Leithe, W. und *Hofer, A.* Über Magnesiumbestimmungen durch Atomarabsorptions-Flammenphotometrie. II. Bestimmung des Magnesiums in Aluminium-Legierungen. S. 277.
Leliaert, G. siehe *Kosaric, N.* S. 806.
Libergott, E. siehe *Feigl, F.* S. 595.
Luis, P. Scheme for the Systematic Identification of Barium, Strontium, and Calcium in Mixtures. S. 529.

Mai, G. siehe *Knobloch, W.* S. 576.
Malissa, H. Ein Beitrag zu den Benennungsproblemen in der Mikrochemie. S. 343.
Malissa, H. siehe *Schöffmann, E.* S. 319.
Manoušek, O. und *Kočová, P.* Polarographische Bestimmung des Pyridoxols in pharmazeutischen Präparaten. S. 754.
Meier, E. Maßanalytische Bestimmung von Phosphor in organischen Substanzen. S. 70.
Meisel, T., Németh, A. und *Erdey, L.* Anwendung der Ringofenmethode zum Nachweis einiger Heteroelemente in organischen Verbindungen. S. 874.
Mešiček, N. Zur quantitativen papierchromatographischen Bestimmung der Alkaloide aus Stechapfel (Datura Stramonium). S. 283.
Meyer, S. und *Koch, O. G.* Mikroanalyse von Eisen und Stahl. I. Silicium. A. Photometrische Bestimmung als Silikomolybdänsäure. S. 82.
Meyer, S. und *Koch, O. G.* Mikroanalyse von Eisen und Stahl. I. Silicium. B. Photometrische Bestimmung als Silikomolybdänblau. S. 134.
Micheel, F. und *Leifels, W.* Chromatographische Trennung substituierter Carbonsäuren, Phenole und aromatischer Carbo- und Heterocyklen an abgewandelten Zellulosepapieren. S. 467.
Miravet, M. d. C. et *Rocchiccioli, C.* Etude par spectrographie d'absorption infrarouge des produits de décomposition du mélange chlorate de potassium — bioxyde de manganèse. S. 484.
Mitsui, T. An Electrically-Heated Furnace for Organic Elementary Analysis. S. 704.
Mitsui, T., Yamamoto, O., and *Yoshikawa, K.* Silver Granules as an Absorbent of Halogenes and Oxides of Sulphur. S. 521.
Mitsui, T. and *Yoshikawa, K.* Avoidance of the Weighing Problem Arising from Electrostatic Charge. S. 527.
Mizumoto, K. siehe *Otozai, K.* S. 217.
Mlinkó, S. Gasvolumetrische Sauerstoffbestimmung in organischen Verbindungen nach dem Hydrierverfahren. S. 833.
Mlinkó, S. Gravimetrische Halogenbestimmung in organischen Verbindungen nach dem Hydrierverfahren. S. 854.
Monkman, J. L. Microslide Ring Dishes (Short communication). S. 664.
Mukherji, A. K. Spot Test for Ruthenium(III) and *p*-Phenylenediamine. S. 1.
Mulay, V. N. siehe *Pansare, V. S.* S. 606.
Müller, K. siehe *Spitzy, H.* S. 296.

Németh, A. siehe *Meisel, T.* S. 874.
Neu, R. Der Nachweis des Tetraphenyloborations. S. 32.
Neu, R. Der Nachweis von 2'-Hydroxychalconen mit Borverbindungen. I. Bortrifluorid. S. 206.
Newman, D. G. and *Tomlinson, C.* Potentiometric Finish in the Schöniger Halogen Method. S. 73.

Obruba, K. Die Mikrobestimmung der Oxyäthylengruppe. S. 801.
Otozai, K. and *Mizumoto, K.* A Coprecipitation and Spectrophotometric Determination of Micro-Quantities of Iron in Japanese Brewing Water and Liquor. S. 217.
Ottendorfer, L. J. siehe *Weisz, H.* S. 191.

Pályi, M. siehe *Pungor, E.* S. 436.
Pansare, V. S. and *Mulay, V. N.* Direct Micro Determination of Oxygen in Organic Compounds. S. 606.
Pella, E. Über die Mikrobestimmung von Halogenen und Schwefel im Sauerstoffstrom. S. 472.
Perold, G. W. and *Schöning, F. W. G.* A Micro-Ebulliometer of the Menzies-Wright Type Using 0.3 ml of Solvent. S. 749.
Peters, K. Über den Nachweis und die Ausbreitung unwägbarer Aerosolteilchen. S. 550.
Pichler, E. siehe *Pietsch, R.* S. 582, 860, 914.
Pietsch, R. und *Pichler, E.* Extraktive Abtrennung von Zink als Verbindung der Di-n-Butylarsinsäure. S. 914.
Pietsch, R. und *Pichler, E.* Über die Extrahierbarkeit von Metallverbindungen aliphatischer Arson- und Arsinsäuren mit organischen Lösungsmitteln. S. 582.
Pietsch, R. und *Pichler, E.* Über Extraktionen von Metallverbindungen der Di-n-Butylarsinsäure. S. 860.
Pilz, W. Methode zur photometrischen Mikrobestimmung kleiner Mengen β-Naphthol in Gegenwart eines großen Überschusses verschiedener β-Naphthylester-Emulsionen und deren Verwendung zur Bestimmung der „Aromatischen Esterase" in biologischem Material. S. 614.
Pirtea, Th. I. und *Dumitru, M.* Eine mikrogravimetrische Bestimmungsmethode für Kobalt in Gegenwart anderer Elemente. S. 647.
Pohl, F. A. und *Bonsels, W.* Zur Spurenanalyse reinen Goldes. S. 314.
Prazak, G. Technique for the Performance of Preliminary Tests on a Small Particle. S. 899.
Prey, V., Berbalk, H. und *Kausz, M.* Beiträge zur Chromatographie organischer Substanzen. VI. Die Dünnschichtchromatographie der Kohlehydrate. S. 968.
Pungor, E., Weszprémy, E. und *Pályi, M.* Untersuchungen mit dem Zeiss-Flammenphotometer mit Nebelkammer. S. 436.
Purdie, J. W. siehe *Lawson, G. J.* S. 415.

Ramachandran Nair, C. G., Satyanarayana Rao, V. R., and *Vasudeva Murthy, A. R.* Spectrophotometric Determination of Copper with Piperidinium Piperidyl Dithioformate. S. 741.
Reimers, H. Der Stabofen, ein Hilfsmittel der Mikrochemie. I. S. 140.
Reimers, H. Der Stabofen, ein Hilfsmittel der Mikrochemie. II. S. 145.
Reimers, H. Der Stabofen, ein Hilfsmittel der Mikrochemie. III. S. 149.
Riverós, M. H. C. de, siehe *Guagnini, O. A.* S. 408.
Rocchiccioli, C. siehe *Miravet, M. d. C.* S. 484.

Saha, S. N. siehe *Datta, S. K.* S. 361.
Satyanarayana Rao, V. R. siehe *Ramachandran Nair, C. G.* S. 741.
Sawicki, E., Stanley, T. W., and *Elbert, W.* New Method for the Spectrophotometric Determination and Characterization of N,N-Dialkylanilines, Diphenylamines and Carbazoles Using 5-Nitroisatin. S. 505.
Sawicki, E., Stanley, T. W., and *Elbert, W. C.* Spot Test and Spectrophotometric Determination of Nitrites and Aromatic Nitrosamines with Benzaldehyde, 2-Benzothiazolylhydrazone and *p*-Phenylazoaniline. S. 891.
Schmid, E., Grass, F. und *Hecht, F.* Gammaspektrometrische Untersuchungen atmosphärischer Niederschläge auf ihren Gehalt an Radionukliden. S. 884.
Schöffmann, E. und *Malissa, H.* Beitrag zur flammenphotometrischen Bestimmung kleiner Mengen Metalldiäthyldithiocarbamat nach Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff. S. 319.

Schöning, F. W. G. siehe *Perold, G. W.* S. 749.
Schulek, E. und *Laszlovszky, J.* Über die Trennung und Bestimmung von Kobaltspuren in Gegenwart größerer Mengen von Kupfer, Eisen, Silber und Zink. S. 41.
Seher, A. Die Analyse von Tocopherolgemischen mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie. S. 308.
Shead, A. C. The Control of Geometric Form in Lead Chloride Crystals for the Production of Characteristic Profile Angles. Application to the Identification of Lead. S. 923.
Singh, E. J. and *Dey, A. K.* Separation and Micro-Identification of Metallic Ions by Ring Oven Technique. I. S. 366.
Skrube, H. siehe *Spitzy, H.* S. 296.
Smith, R. A. D. siehe *Greenfield, S.* S. 420.
Šnobl, D. siehe *Večeřa, M.* S. 370.
Soriano, J. C. siehe *Jungreis, E.* S. 26.
Sousa, de, A. La micro-détermination du Lithium avec EDTA. S. 732.
Sousa, de, A. Le dosage microchélatométrique du Rubidium. S. 729.
Sousa, de, A. Micro Determination of Potassium with EDTA. S. 644.
Spinola Costa, A. C. Qualitative Test for Lead with Chloranilic Acid. S. 701.
Spitzy, H., Skrube, H. und *Müller, K.* Radiochemische Untersuchungen des Verhaltens anorganischer Ionen bei Gel-Filtration mit Sephadex. S. 296.
Stanley, T. W. siehe *Sawicki, E.* S. 505, 891.
Stegemann, H. und *Bernhard, G.* Die Trennung und Analyse von Aminosäuren im Ultramikro-Maßstab. S. 555.
Stoch, J. siehe *Benisz, J.* S. 59.
Štolc, V. Optimal Conditions for the Catalytic Action of Iodine in the Sandell-Kolthoff-Reaction. S. 710.
Struck, H. Trennung und Bestimmung von Oestron, 17 β-Oestradiol und 16 α-, 17 β-Oestriol mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie. S. 634.
Synek, L. siehe *Večeřa, M.* S. 370.

Täufel, K., Kretzschmann, F. und *Franzke, Cl.* Polarographische Studien über das Verhalten von p-Benzochinon und p-Benzohydrochinon während der Autoxydation von Äthyllinolat. S. 323.
Tera, F. siehe *Janauer, G. E.* S. 599.
Tewari, S. N. Detection of Reducing Sugars in Urine Specimens by Paper-Chromatography. S. 37.
Tomlinson, C. Studies on the Thermoelectric Microdetermination of Molecular Weight. S. 457.
Tomlinson, C. siehe *Newman, D. C.* S. 73.

Varsányi, D. V. Apparatus for Rapid Serial p_H and pCl Micro Determinations. S. 770.
Varsányi, D. V. Apparatus for Semi-Continuous Operation in Flame-Photometry. S. 689.
Vasudeva Murthy, A. R. siehe *Ramachandran Nair, C. G.* S. 741.
Večeřa, M., Šnobl, D. und *Synek, L.* Über Kinetik und Mechanismus der katalytischen Schnellverbrennung bei der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen. XXVII. S. 370.
Viltange, M. Sur une réaction dans l'état solide entre le pentoxyde d'Antimoine et le mélange oxydenitrate de Fer-III. S. 762.
Vonesch, E. E. siehe *Guagnini, O. A.* S. 408.

Wahhab, S. M. A. A New Method for the Isolation and Estimation of Furan-2,5-Dicarboxylic Acid in Human Urine. S. 75.
Weiß, R. Komplexchemische Identifizierung von Pyrimidinderivaten im Mikromaßstab. S. 11.
Weisz, H. und *Ottendorfer, L. J.* Semiquantitative Autoradiographie mit Hilfe des Ringofens. I. S. 191.
Weszprémy, B. siehe *Pungor, E.* S. 436.

White, D. C. Micro Determination of Chlorine or Bromine in Organic Compounds. S. 449.
Winter, E. Papierchromatographie in kleinem Maßstab. (Kurze Mitt.) S. 816.
Winterstein, P. siehe *Haas, W.* S. 787.
Wood, J. H. siehe *Crawford, A.* S. 46.
Yamamoto, O. siehe *Mitsui, T.* S. 521.
Yoshikawa, H. siehe *Mitsui, T.* S. 521, 527.

Coates Chemical Laboratories, Louisiana State University, Baton Rouge La., U. S. A.

Spot Test for Ruthenium(3) and *p*-Phenylenediamine

By

Anil K. Mukherji

(Received February 25, 1960)

A large number of tests have been reported for ruthenium in the literature. Among these, the widely used ones are dithiooxamide[1], 1,10-phenanthroline[2], thiourea[3] and diphenylthiourea[4]. A preliminary study of the aromatic diamines was undertaken to investigate their use as reagents and *p*-phenylenediamine has been found suitable for the detection of ruthenium(3). The reaction presumably involves a slow reduction of ruthenium because the violet color obtained turns brown and finally black. It is interesting to note that only *p*-phenylenediamine gives the test and that its *ortho*- and *meta*-isomers do not behave in a like manner. This may be used for an almost specific test for the *para*-isomer.

Reagents

p-Phenylenediamine: A 1% solution of *p*-phenylenediamine (Eastman) is prepared with distilled water and filtered. It is important that only freshly prepared solutions are used.

Ruthenium Chloride: A stock solution of ruthenium(3) chloride (A. D. Mackay and Co.) is prepared. The ruthenium content of the solution may be ascertained by precipitating with $NaHCO_3$ and weighing the metal. A 1% solution serves as reagent for *p*-phenylenediamine.

Test for Ruthenium(3)

One drop of the ruthenium solution is placed either on a white spot plate or on filter paper (Schleicher and Schüll 595). The p_H of the solution should be adjusted between 4 and 8 by adding small amounts of HCl or NaOH solutions. Upon adding a drop of the reagent solution, a violet

color which slowly turns brownish-black indicates the presence of ruthenium.

Interference studies were carried out on a spot plate by following the procedure of *West*[5]. Mixtures of solutions of $RuCl_3$ (1 mg/ml) and interfering ion (10 mg/ml) were treated with a drop of the reagent. Alongside, a drop of the interfering ion solution was treated similarly for comparison. Cu^{2+}, Ag^{+}, Au^{3+}, CrO_4^{2-}, Fe^{3+}, Pd^{2+} and Pt^{4+} interfere by giving precipitates or strong colors. Hg^{2+} prevents the test. Interferences by Pd^{2+} and Cu^{2+} can be eliminated by performing the test in presence of EDTA. Although Pt^{4+} forms a precipitate, the violet color due to ruthenium can be easily seen, especially when the test is performed on filter paper.

On the spot plate: Limit of Identification, 0.5 μg; Limiting Concentration, 10 μg/ml.

On paper (S & S 595): Limit of Identification, 0.1 μg; Limiting Concentration 2 μg/ml.

Test for *p*-Phenylenediamine

The Schiff's base formed with *m*- and *p*-phenylenediamine and cinnamic aldehyde gives highly colored substances in presence of ethanol and oxalic acid[6]. Although used as a test, the reaction has a number of interferences. Another suitable reaction occurs with oxidized haemoglobin in presence of *o*-aminobenzoic acid and hydrogen peroxide[6]. The test is not a rapid one and a number of steps are involved in the reaction. *Heim*[7] describes a test in which *p*-phenylenediamine is mixed with an oxidant in presence of aniline. The formation of the indimine dye phenylene blue may be used but N-mono- or *di*-alkylated *p*-amines with a free NH_2-group behave similar to *p*-phenylenediamine and interfere with this reaction. *Cumming*[8] has used the color reaction of *p*-phenylenediamine with hydroferrocyanide. This test has also a large number of interferences. Recently *Freiser* and *Scardaville*[9] have described phosphomolybdic acid as a reagent for the identification of *o*-, *m*- and *p*-phenylenediamine. In contrast to this, the reaction with ruthenium permits detection of *p*-phenylenediamine in presence of its isomers and other amines. The test is almost specific and very sensitive.

The test is performed as follows. The solid amine is dissolved in distilled water and a drop of the solution is placed either on a white spot plate or on a filter paper (S & S 595) and treated with a drop of the reagent. A violet color indicates the presence of *p*-phenylenediamine. Maximum color is produced between p_H 4 and 8 and the test solution should be adjusted accordingly. It has been reported[10,11] that oxidizing agents cause the formation of dark colored diiminoquinone and/or certain polymerization products on reacting with *p*-phenylenediamine. Presum-

ably, air oxidation of the solution, that occurs on standing for some time, causes the darkening and separation of solid material. A freshly prepared solution is always preferable, although a 24 hour old solution can be used satisfactorily. A solution of the amine, that had been kept for a week, was filtered, and still gave the test.

Interference studies were carried out on filter paper as described above. Aniline gives a grey color but the violet due to *p*-phenylenediamine can be easily differentiated. 1-Amino-4-hydroxyanthraquinone has a violet color of its own, but the color due to *p*-phenylenediamine can be distinguished on close observation. Finally, *p*-aminodimethylaniline gives a violet color with ruthenium after the test has been standing for a couple of minutes. The following compounds do not interfere: α-naphthylamine, β-naphthylamine, β-aminoanthraquinone, benzidine, *p*-chloraniline, diphenylamine, hydrazobenzene, acetanilide, *p*-dimethylaminobenzaldehyde, aminoazobenzene, diaminostilbinesulfonic acid, acetamide, β-alanine, *o*-aminophenol, hexamethylenetetramine, benzamide, diphenylnitrosoamine, hydroxylamine hydrochloride, *o*-, *m*- and *p*-nitroaniline, 2,3-diaminophenol, *p*-anisidine, *p*-aminoacetanilide, 2-aminoazotoluene, 2-aminobenzothiazol, aminopyrine, ethylamine, dipicrylamine, 1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid, and *p*-nitrosodimethylaniline.

Sensitivity on filter paper (S & S 595): Limit of Identification, 0.01 μg; Limiting Concentration, 0.2 μg/ml.

Acknowledgement

The author expresses his gratitude to Boyd Professor *Philip W. West* for providing laboratory facilities.

Summary

Para-phenylenediamine gives a spot test for ruthenium(3). Conversely, ruthenium(3) may be used for the detection of *p*-phenylenediamine. The test for *p*-phenylenediamine is very sensitive and almost specific.

Zusammenfassung

p-Phenylendiamine eignet sich als Reagens für Ruthenium(3) und umgekehrt ist Ruthenium(3) ein sehr empfindliches und beinahe spezifisches Reagens für *p*-Phenylendiamin.

Résumé

La para-phénylènediamine permet l'analyse à la touche du ruthénium-III. Réciproquement, on peut utiliser le ruthénium-III pour détecter la *p*-phénylènediamine. L'essai pour la *p*-phénylènediamine est très sensible et à peu près spécifique.

References

[1] *H. Wobling* and *B. Steiger*, Mikrochem. **15**, 295 (1934).
[2] *C. V. Banks* and *J. W. O'Laughlin*, Analyt. Chemistry **29**, 1412 (1957).
[3] *G. H. Ayres* and *F. Young*, Analyt. Chemistry **22**, 1277 (1950).
[4] *W. Geilmann* and *R. Neeb*, Z. analyt. Chem. **149**, 96 (1956).
[5] *P. W. West*, J. Chem. Education **18**, 528 (1941).
[6] *F. D.Snell* and *C. T. Snell*, Colorimetric Method of Analysis, 3rd. ed., Vol. III. New York: Van Nostrand. 1949. p. 227.
[7] *O. Heim*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **7**, 146 (1935).
[8] *W. M. Cumming*, J. Chem. Soc. London **125**, 2541 (1924).
[9] *R. G. Frieser* and *P. A. Scardaville*, Analyt. Chemistry **32**, 196 (1960).
[10] *E. Abrantes*, *O. Costa* and *M. Rosa*, Rev. soc. brasil quim. **6**, 153 (1937).
[11] *Z. M. Leibov*, J. Applied Chem. U. S. S. R. **10**, 388 (1937).

Institute for Organic Chemistry, Analytical Section, University of the Saar, Saarbrücken, Germany

A Turbidimetric Micromethod for Analysis of Hydrazine

By

M. R. F. Ashworth

With 2 Figures

(Received May 3, 1960)

Selenium dioxide takes part in oxidation reactions during which it is reduced to selenium, which, in dilute solution, forms a suspension. Turbidimetric methods of analysis of small amounts of oxidisable materials may thus be possible. It is hoped to examine this for various organic hydrazines; in the present work the parent inorganic compound of hydrazine has been tried out. Recently, *Suseela*[1] has described a method of analysis of hydrazine using selenium dioxide; this is, however, a semi-micro method, based on gravimetric determination of the selenium formed and on iodometric titration of excess reagent.

Oxidation evidently occurs according to the reaction:

$$SeO_2 + NH_2 \cdot NH_2 = N_2 + 2\,H_2O + Se$$

although traces of hydrogen selenide may be formed as suggested by the unpleasant smell developing during oxidation under certain conditions. At ordinary temperatures, reaction is impracticably slow and all quantitative work was carried out at 100°. The effects of the following factors have been studied: the amounts of hydrazine, of selenium dioxide reagent and of acid; the type of acid; the use of a colloid stabiliser; the presence of some organic solvents.

Experimental

Reagents: Hydrazine sulphate (Prolabo, pour analyses). 0.1 *M* stock solution in water (13 g/l), diluted as required to yield solutions of 0.004, 0.002 and 0.001 *M*.

Selenium dioxide (B. D. H.). 0.01 *M* solution in water (1.11 g/l).

Glacial acetic acid (Labs. de Bois de Boulogne, pour analyses).

Hydrochloric and sulphuric acids (Labs. de Bois de Boulogne, pour analyses). Aqueous solutions, approximately 5 N and 10 N respectively, with factor.

Polyvinyl pyrrolidone (electrolyte free) (Kollidon 25, BASF, Ludwigshafen). 2% aqueous solution.

Various organic liquids, purified by simple distillation.

Procedure: Mixtures in various proportions of hydrazine sulphate, selenium dioxide and acid solutions were placed in a bath of boiling water. At intervals, the solutions were removed and their light absorption measured with a photometric colorimeter (Electrosynthèse, using Filter 4 which is Ilford 624, having maximum transmission at about 520 nm). Results are expressed as optical densities referred to those of the initial solutions in the cold.

In the second part of the work, various amounts of the colloid protector, polyvinyl pyrrolidone, and of a number of organic solvents, were added to the reaction mixtures.

Results

Turbidity developed in the hot solutions within 1–10 minutes at a rate which in general increased with rise in hydrazine, selenium dioxide and acid concentrations; although the rate of decay of turbidity was accelerated at the same time, higher turbidity intensities were usually attained. The effects of the factors studied are given below:

Concentration of Selenium Dioxide

After a brief preliminary study had established that convenient turbidity intensities were produced by hydrazine concentrations of 10^{-3} to 10^{-4} M, a selenium dioxide concentration of $2 \cdot 10^{-3}$ M was used in subsequent work. This represented at least a twofold excess and greater excesses were found to exercise little further influence.

Type of Acid Used

Hydrochloric acid showed the greatest acceleration influence on formation and decay of turbidity but gave very erratic results; it was thus not further used.

Acetic acid of about 3.6 N (60% by volume) was found to be most suitable. Higher concentrations gave fast turbidity formation and decay, with erratic results as with hydrochloric acid; and this mixture has fairly good solvent properties for use in a possible determination of hydrazine in organic materials poorly miscible with water alone. Maximum turbidities with hydrazine concentrations of 10^{-3} to 10^{-4} M were reached after 3 to 5 minutes heating.

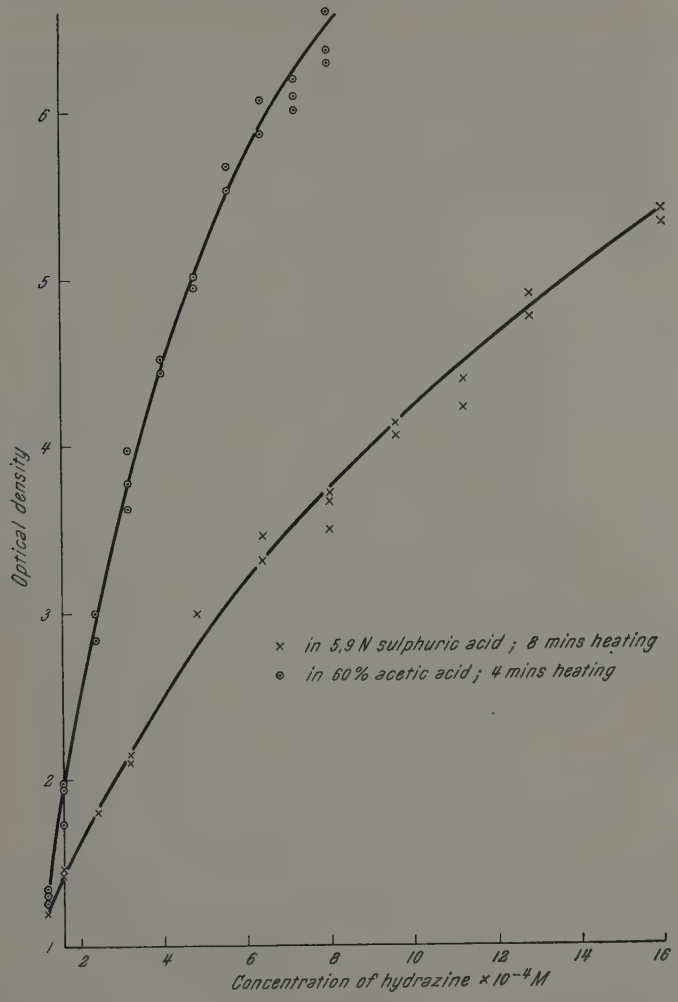


Fig. 1

Sulphuric acid of 5–7 *N* was found to be the most suitable concentration with this acid. Higher concentrations gave only slightly more intense turbidities and would be more likely to interfere through side reactions with organic materials present. Maximum turbidities with hydrazine concentrations of $2 \cdot 10^{-3}$ to $2 \cdot 10^{-4}$ were reached after 6 to 14 minutes heating.

Concentration of Hydrazine

Results in the form of calibration curves are shown in Fig. 1, using 5.9 *N* sulphuric acid (8 minutes heating time) and 60% acetic acid (4 minutes heating time). The latter gives higher sensitivity and is a nearer approximation to a straight line.

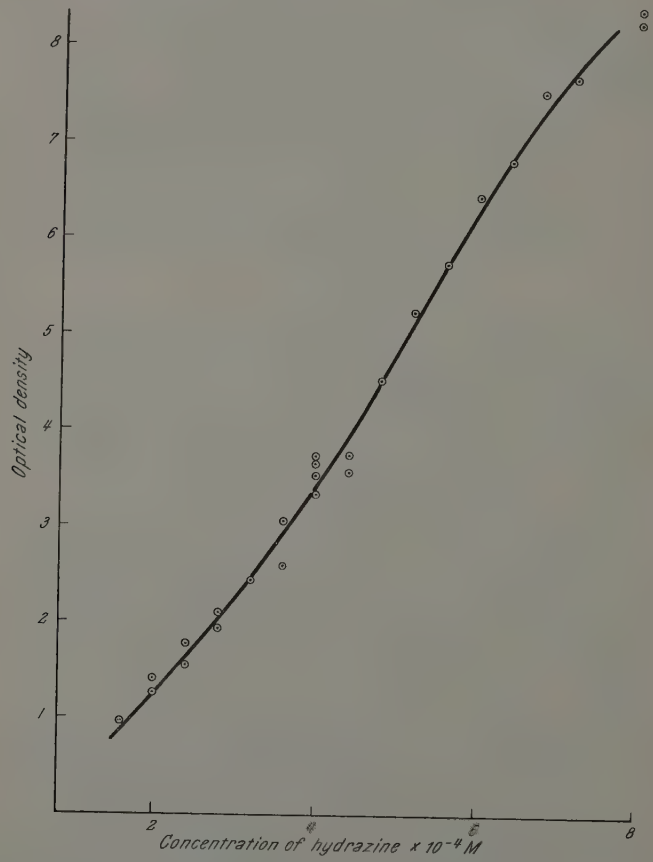


Fig. 2. In 60% acetic acid + 0,2% colloid stabiliser; 10 mins heating

Colloid Stabiliser

Concentrations as low as 0.02% markedly retarded the decay of turbidity so that more intense turbidities were obtained. Maxima were

reached much more slowly than in the absence of the stabiliser. The effect of a concentration of 0.2% on results in 5.9 *N* sulphuric acid and 60% acetic acid were examined. In the former, turbidity development became inconveniently slow, lasting over 2 hours with a hydrazine concentration of $4 \cdot 10^{-4}$ *M* for example. In the acetic acid, maxima were reached after about 10 minutes heating and results based on this time are given in Fig. 2. Comparison with Fig. 1 shows the increased sensitivity in presence of the stabiliser. Fluctuations appeared to be about the same.

Organic Solvents

These were examined under the conditions of Fig. 2, *i. e.*, in 60% acetic acid with 0.2% stabiliser; hydrazine concentrations of $4 \cdot 10^{-4}$ and 10^{-4} *M* were used. Table I shows the amounts of some hydroxylic solvents which could be tolerated without measurable influence on the turbidity results.

Table I. Effect of Some Organic Solvents on Turbidity Results
60% Acetic Acid; 0.2% colloid stabiliser; $4 \cdot 10^{-4}$ and 10^{-4} *M* hydrazine

Solvent	Approximate Maximum Alcohol/Hydrazine ratio (w/w) without measurable influence on the turbidity values
Methanol	7500
Ethanol	7500
n-Propanol	30
i-Propanol	7500
n-Butanol	150
i-Butanol	75
s-Butanol	300
t-Butanol	6
Ethylene glycol	150
Ethyl cellosolve	75

The contrasts in influence are considerable but it is evident that analysis of small amounts of hydrazine in all the solvents except possibly tertiary butyl alcohol would be practicable.

Summary

A rapid turbidimetric micromethod of analysis of hydrazine concentrations down to about 10^{-4} *M* has been described. It depends on oxidation with selenium dioxide in acid solution, yielding selenium in suspension,

and is accurate to within about 5%. The influence of some organic hydroxylic compounds on the method has been studied and found in most cases to be small.

Zusammenfassung

Eine schnelle turbidimetrische Mikromethode zur Bestimmung von Hydrazin in Konzentrationen bis herab zu 0,0001-m wurde beschrieben. Sie beruht auf der Oxydation mit Selendioxyd in saurer Lösung, wobei sich eine Suspension elementaren Selens bildet. Die Genauigkeit beträgt etwa 5%. Der Einfluß einiger organischer Hydroxylverbindungen auf das Verfahren wurde untersucht und erwies sich in den meisten Fällen als gering.

Résumé

On décrit une microméthode turbidimétrique rapide d'analyse de l'hydrazine pour des concentrations descendant jusqu'à environ 10^{-4} *M*. Elle repose sur l'oxydation par l'anhydride sélénieux en solution acide, ce qui produit une suspension de sélénium et sa précision est à 5% près environ. On a étudié l'influence sur la méthode de quelques composés organiques hydroxylés et on l'a trouvée petite dans la plupart des cas.

Reference

[1] *R. Suseela*, Chem. Ber. 88, 23 (1955).

Aus dem Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie, Jena, der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Komplexchemische Identifizierung von Pyrimidinderivaten im Mikromaßstab

Von

Roland Weiß

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 9. Mai 1960)

In der organischen Chemie bedient man sich zur Identifizierung und Reinheitsprüfung einer Substanz im allgemeinen ihres Schmelzpunktes sowie des Schmelzpunktes ihrer Derivate. Die Methode wurde von *L. Kofler* und *A. Kofler*[1] auf eine hohe Entwicklungsstufe gebracht.

Purin- und Pyrimidinderivate sind dieser Technik nur in seltenen Fällen zugänglich, weil sie größtenteils erst bei hohen Temperaturen unter Zersetzung schmelzen und je nach Gegenion der Substanz unterschiedliche Schmelzpunkte aufweisen. Bei der Darstellung dieser Verbindungen macht sich oft die schwierige Identifizierbarkeit vor allem der Zwischenprodukte unangenehm bemerkbar. Man hat daher schon bald versucht, Farbreaktionen zu diesem Zweck heranzuziehen[2].

Von uns durchgeführte Untersuchungen über die Komplexbildung der Purine und Pyrimidine zeigten, daß die verschieden substituierten Derivate charakteristische Umsetzungen eingehen, die zur Identifizierung geeignet erscheinen. Nimmt man den Nachweis als Tüpfelreaktion vor, so ist es möglich, bei Anwendung geringer Mengen (0,5 bis 1 mg) ohne nennenswerten Arbeitsaufwand die Substanz innerhalb kurzer Zeit (etwa 10 Minuten) zu identifizieren.

Wir haben versucht, für etwa 100 in unserem biochemischen Laboratorium zugängliche Purin- und Pyrimidinabkömmlinge sowie deren Ausgangsprodukte und Analoga eine Tabelle auszuarbeiten, die eine möglichst schnelle und mühelose Identifizierung gestattet. Dabei kommen

Tabelle 1

Die Substanz ist in 5 Tropfen n NaOH unlöslich

| In der Hitze | | |

außer komplexchemischen Reaktionen, deren Deutung in weiteren Arbeiten durchgeführt wird bzw. wurde[3], zur Anwendung:

1. die Löslichkeit der Substanz sowie des Pikrates,
2. die Farbe des Natriumsalzes,
3. das Verhalten im UV-Licht (Lumineszenzanalyse) und
4. gegenüber salpetriger Säure und, wo dies geeignet erscheint,
5. die Schmelztemperatur.

In einigen Fällen können zur weiteren Auftrennung spezielle Eigenschaften herangezogen werden, wie z. B. die Dialursäurereaktion der Uracile[4].

Die angewandte Substanzmenge spielt prinzipiell keine wesentliche Rolle. Bei Anwendung höherer Konzentrationen ist die Reaktion deutlicher. Die Mengenverhältnisse der Partner müssen jedoch die angegebenen sein, anderenfalls muß man mit der Bildung anderer Verbindungen rechnen und die Anwendbarkeit der Tabellen ist nicht gewährleistet. Wir haben deshalb bei unseren Untersuchungen 0,5 mg der Substanz abgewogen und in möglichst wenig (1 Tropfen) n NaOH in Lösung gebracht. Zu diesem Zweck stand uns eine Torsionswaage für 0 bis 50 mg (1 Skalenteil = 0,1 mg) vom VEB Labor-Prüfgerätebau, Karl-Marx-Stadt, zur Verfügung.

Die Komplexreaktionen fallen unterschiedlich aus, je nachdem, ob man die Substanzlösung auf die feuchten Metallsalzflecke aufträgt oder auf bereits getrocknete. Im allgemeinen sind die Reaktionen auf feuchten Flecken deutlicher. Deshalb wurde bei Aufstellung der Tabellen in dieser Weise verfahren.

belle 2

+ $CoSO_4$ alk.	+ $CuSO_4$ sauer	Pikr.	*P*	*A*	Fp.	Substanzfl. + 1 Tr. n H_2SO_4, getr. + 1 Tr. Fe^{2+}
braun	grün gelb	—	*A*	*A*	250° Z	farblos
	grün	gelb				tiefblau
		orange				rosa → wenig blau, evtl. — schwach blau
	braun					orange
	braun-grün					blaßgrün

(Fortsetzung der Tabelle 2)

Name	Farbe in n NaOH	+ HNO_2	+ $AgNO_3$ alk.	+ $CuSO_4$ alk.
4-Amino-1-methyl-5-imidazolcarbonitril · HCl	gelb	braun	gelb	grün
2,4,5,6-Tetramino-pyrimidin	orange-gelb	orange-gelb	schwarz	braunschwarz-braungrün
4,5,6-Triaminopyrimidin	schwach gelb	schwach gelb		schwarz
4,5-Diamino-6-hydroxy-pyrimidin			braun-schwarz	schwarz-grün
2,4,5-Triamino-6-hydroxy-pyrimidin		evtl. violett		braun
4,5-Diamino-2,6-dihydroxypyrimidin			dunkel-braun	dunkelgrau-grün
1-Methyl-4-nitro-5-chlorimidazol		schwach gelb		blaugrün
4,5-Diamino-6-hydroxy-2-mercaptopyrimidin	orange-gelb	orange-gelb	—	gelb-graugrün ocker
4,5,6-Triamino-2-mercaptopyrimidin			— → hell	schwarz
6-Hydroxy-2-mercapto-purin	schwach gelb	schwach gelb	hell	blaugrau-braunschwarz
6-Pyridyl-(4)-2-mercapto-4-hydroxypyrimidin				grün graublau
6-Pyridyl-(3)-2-mercapto-4-hydroxypyrimidin				grün dunkelgrün
2,6-Dihydroxypurin				blaugrün grün-braungr.
8-Chlormethyl-theophyllin	schwach gelb	schwach gelb	hellbraun	blau-grün grün-braun
1-Methyl-4-nitro-5-cyanimidazol				
6-Nitrobenzimidazol		farblos	gelb	blaugrün
6-Methyl-5-nitro-2,4-dihydroxypyrimidin				
2,4,6-Trihydroxy-5-nitro-pyrimidin				
Vitamin B_1				grün braun

+ $CoSO_4$ alk.	+ $CuSO_4$ sauer	Pikr.	*P*	*A*	Fp.	Substanzfl. + 1 Tr. n H_2SO_4, getr. + 1 Tr. Fe^{2+}
grüngelb	grün	+			249 bis 256°	
braun	graubraun		*F*	*F*		
schwarzbraun	braungrau grün					
braun-violett violett	grün		*A*	*A*		
braun	graubraun gelb	orange	*F*	*F*		
blaubraun	grüngrau	±				
braunviolett	blaugrün	—	*A*	*A*	148°	
braun	braun-schwarz	orange				
	schwarz	+				
blaugrau-braun	braungrau	—				
	grüngelb	+			> 300°	
gelbgrün braun	blaugrün gelb	—			280°	
violett	grün	±	*F*	*F*		
blau violett	grün	±	AF_R	*F*	228° Z	
gelbgrau		—	*A*	*A*	142°	
dunkelviolett					203°	
blaugrün-braun	—				290°	
— grün					176°	
grau violett	grünblau	±		AF_R	248° Z	

Ta-

Die verschiedenen 2,4,6-substituierten Pyrimidine sind auf Grund der kann auf folgende

Man versetzt die alkalische Substanzlösung mit konz. $NaNO_2$-Lösung und Isonitrosoverbindungen unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit und Farbe in Spalte 3

Name	Farbe in n NaOH	+ HNO_2	+ $AgNO_3$ alk.	+ $CuSO_4$ alk.
1,3-Dimethyl-2,4,6-trioxo-hexahydropyrimidin	—	rosa	dkl.-braun	—
2,4,6-Trihydroxy-pyrimidin		(Lösung)	hell	blau grün
4-Amino-2,6-dihydroxy-pyrimidin		(Nieder-schlag)		
2-Amino-4,6-dihydroxy-pyrimidin		(blaßrosa Nd., fast weiß)		
2,4-Diamino-6-hydroxy-pyrimidin		(blaßrosa Nd.)		—
2,4,6-Triaminopyrimidin				
4,6-Dihydroxy-2-mercaptopyrimidin		gelbbraun violett		grünblau (schwarzgrau)
4-Amino-6-hydroxy-2-mercaptopyrimidin		orange		blau dunkel
o-Phenylendiamin		gelb-orange braun	dunkel	grau-blau-schwarz
5-n-Butyl-4,6-dihydroxy-2-mercaptopyrimidin		— gelb		blau-grün braun-schwarz
2,6,8-Trihydroxypurin		gelb	— → hell dunkel	—
6-Mercaptopurin			hell	braun-grün gelb-braun
2-(o-Hydroxyphenyl)-benzimidazol				blaugrau braun-schwarz
2-Amino-6-hydroxypurin				grün
2,6-Diaminopurin				blau grün
4,6-Diamino-2-mercapto-pyrimidin		gelbgrün	gelb	grün-braun

belle 3

angegebenen Reaktionen meist schwer zu unterscheiden. Die Identifizierung
Weise geschehen:
säuert an. Dabei wird der entsprechende Isonitrosokörper gebildet. Die
voneinander. Die Unterschiede sind durch die eingeklammerten Bemerkungen
angedeutet

+ $CoSO_4$ alk.	+ $CuSO_4$ sauer	Pikr.	*P*	*A*	Fp.	Isonitrosoverbdg. + Fe^{2+}
—	—	—	*A*	A_s	123°	sofort tiefblau
	grünblau			$A_?$	245°	sofort tiefblau Rand violett
				AF_s		sofort tiefblau
	grün			*A*		sofort blau Mitte orange
	—			F_s—$A_?$		rosa → langsam blau
		+		*A*		rosa, Rd. oliv, von Mitte langsam blau
	blau-braungrau	—				dunkelblau-grün
— → grün		±				dunkelblau-grün
dunkel-violett	grün	+			103°	
—	(schwarz) grüngrau	—			154°	
— violett	grün ocker	+				
braun	ocker-olivgrün	gelb	*F*	*F*		
violett-blaugrau	grün braun	+			222,5°	
violett	grün	±	*A*	F_s		
			F	*F*		
braungrün	grün braun	+		*A*		

Tabelle 4

Name	Farbe in n NaOH	+ HNO_2	+ $AgNO_3$ alk.	+ $CuSO_4$ alk.	+ $CoSO_4$ alk.	+ $CuSO_4$ sauer	Pikr.	*P*	*A*	Fp.
Thioharnstoff	—	—	dunkel	schwarzbraun	—	blaugrün	—	*A*	*A*	180°
Hydrazinsulfat				braun		gelbgrün		—	—	
1,3-Dimethyl-2,4,6-trioxo-5-isonitroso-hexahydropyrimidin				blau grüngelb	gelbbraun grünbraun			*A*	*A*	+ Fe^{2+} → violett
D-Ribose				— grün	— violett	—			A_R	87°
2-Desoxy-D-ribose					—				F_l	78/98°
7-Vinyl-theophyllin				— dunkel					A_s	178°
D-Arabinose				—	grauviolett	blaugrün		—	—	160°
D-Sorbit						—				93°
Malonsäure			—		—					135,6°
N,N′-Dimethylharnstoff										106°
7-(β-Diäthylamino-äthyl)-8-hydroxy-methyl-theophyllin								*A*	A_s	137°
7-(β-Hydroxypropyl)-theophyllin									*A*	137°
7-(β-Hydroxyäthyl)-theophyllin										160°
7-(β-Hydroxyäthyl)-8-oxy-methyl-theophyllin										168°
Coffein										235°
1′,3′-Ditheophyllinyl-(7)-2′-hydroxypropan										275°

Arbeitsvorschrift

Man bringt 0,5 mg Substanz auf einen Objektträger, versetzt mit 1 Tropfen n NaOH und rührt mit einem dünnen Glasstab, bis Lösung eingetreten ist. Wird zur Auflösung der Substanz mehr als 1 Tropfen n NaOH benötigt, so erwärmt man den Objektträger vorsichtig über der Sparflamme. Die Lösung soll nicht schwächer alkalisch als p_H 9 sein. Ist die Substanz in 5 Tropfen n NaOH unlöslich, so gelangt Tabelle 1 in Anwendung. Die übrigen Verbindungen sind in den weiteren Tabellen aufgeführt.

Die Umsetzungen für die folgenden Reaktionen werden auf einem Stück Filterpapier WF 15* (etwa 7×12 cm) durchgeführt (Abb. 1).

Auf den mit *A* bezeichneten Streifen gibt man je einen Tropfen einer 0,2-m $AgNO_3$-, m $CuSO_4$- sowie m $CoSO_4$-Lösung, schneidet den Streifen ab und legt ihn auf den Rand einer Petrischale.

Sodann entnimmt man der Lösung mit dem Glasstab kleine Anteile und trägt durch Betupfen auf B_1, C_1 und C_2 drei Flecke auf. Zur Kontrolle werden auf *B* und *C* drei ebensolche Flecke mit n NaOH aufgebracht. *B* trennt man ab.

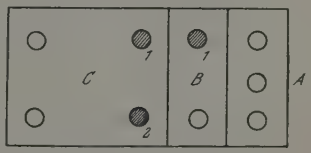


Abb. 1

Zu C_1 sowie zu dessen Kontrollfleck fügt man je 1 Tropfen konz. wäßrige Pikrinsäurelösung. Zu C_2 und dessen Blindprobe kommt 1 Tropfen konz. $CuSO_4$-Lösung. Die Flecke auf *C* werden mit 1 Tropfen n H_2SO_4 angesäuert und C_2 sowie seine Kontrollreaktion mit 1 Tropfen 0,1-n NaOH abgestumpft. Abschnitt *C* läßt man in einem Gefäß mit Überlauf von fließendem Wasser auswaschen, bis der Pikrinsäure-Kontrollfleck verschwunden ist. Außerdem betupft man ein Stück Nitritreagenspapier (WF 15-Filtrierpapier mit konz. $NaNO_2$-Lösung getränkt und getrocknet) mit der Substanzlösung und säuert mit n H_2SO_4 an. Die Bildung eines Isonitrosokörpers wird durch die Reaktion mit Mohrschem Salz eindeutig nachgewiesen (vgl. Tabelle 3, letzte Spalte).

Auf dem mit den Schwermetallsalzlösungen getränkten Streifen *A* führt man die Komplexreaktionen im alkalischen Medium durch. Dazu tupft man den mit der Substanzlösung benetzten Glasstab auf jeden Fleck. Zur Kontrolle werden die Schwermetallsalzflecke analog mit n NaOH behandelt.

Die Beurteilung der Reaktion erfolgt stets im Vergleich zur Blindprobe. Ein Vergleich mit authentischem Material der in Frage stehenden Substanz ist zu empfehlen. Die Flecken auf Streifen *B* dienen nach dem Trocknen im Warmluftstrom zur Beurteilung der Farbe, zur Lumineszenzanalyse an der Purinlampe im Durchlicht sowie an der aufscheinenden Analysenquarzlampe (UG 5) und bei Tabelle 2 zur Reaktion mit Fe^{2+}.

* VEB Spezialpapierfabrik Niederschlag/Erzgeb.

Ta-

Name	Farbe in n NaOH	+ HNO_2	+ $AgNO_3$ alk.	+ $CuSO_4$ alk.
Benzimidazol	—	—	hell	grün-braun braun
Imidazol				dunkelgrün
4-Amino-6-hydroxy-2-mercapto-pyrimidin-sulfaminsäure(5)				grün braun
4-Methyl-6-hydroxy-2-mercapto-pyrimidin				blau-grün braungrau
Bis-[4-hydroxypyrimidyl-(2)]-disulfid-Na				blau-grün braunschwarz
4-Hydroxy-2-mercaptopyrimidin				grün-gelb braun-schwarz
4-Mercaptopyrimidin · HCl				grün gelb
5-n-Propyl-4,6-dihydroxy-2-mercaptopyrimidin				blau braunschwarz
8-Äthoxymethyl-theophyllin			— → hell	
2-Mercapto-benzthiazol				grün
1-Methyl-4-nitro-5-cyanimidazol				blau grün
Guanosin				
Theophyllin				
6-Chlorpurin				
Adenosin				
6-Hydroxypurin			hell	
Purin				
6-Aminopurin (Adenin)				
2,4,5,6-Tetraoxo-hexahydro-pyrimidin-hydrat (Alloxan)				
4-Hydroxypyrimidin				
2-Methyl-4-amino-5-aminomethyl-pyrimidin · HCl				blauviolett
6-Phenyl-4-hydroxy-2-mercapto-pyrimidin				—
8-Hydroxymethyl-theophyllin				

belle 5

+ $CoSO_4$ alk.	+ $CuSO_4$ sauer	Pikr.	*P*	*A*	Fp.
violett	—	+	*A*	A_s	170°
		—		*A*	90°
grün	grün braun				
grüngrau	grün gelb			F_s	
— grün grün-rosa	grün-grau gelb-grau			*A*	255° Z
gelbgrün braun-schwarz	braungrau-gelb oliv				$Br_2 + Ba(OH)_2$
blaugrau braun	grün gelb				220°
—	graugrün braungrau				165°
	grün gelb				217°
	grüngrau gelb	±		F_sM	179°
grau	—	—		*A*	142°
— violett				— *A*	
blaugrau rosa				—	
		+		*A*	234°
violett-braun violett		—			
braunviolett				F_s	216°
braunviolett violett	blaugrün	±		A_M	
blau rosa-violett	—	—		*A*	
— violett					165°
ocker grün				—	
blaugrün-braun braun	grün braun		*F*	*F*	260°
braun-blau-violett	grün			*A*	253°

Tabelle 6

Name	Farbe in n NaOH	+ HNO_2	+ $AgNO_3$ alk.	+ $CuSO_4$ alk.	+ $CoSO_4$ alk.	+ $CuSO_4$ sauer	Pikr.	*P*	*A*	Fp.	pH 7 + $Co(SCN)_2$
Guanidin · HCl	—	—	hell	—	—	—	+	—	—		
2-Aminopyrimidin								*A*	F_M	122°	farblose Prismen
Hydantoin						blaugrün	—	—	—	218°	
4-Amino-2-hydroxypyrimidin (Cytosin)						—	+	*A*	*A*	320° Z	violette Prismen
2-Amino-4-hydroxypyrimidin										276° Z	violette Prismen
Theophyllino-[7,8a]-N-pentamethylenpiperaziniumchlorid											→ blaue Sternchen
4-Amino-2,6-dimethylpyrimidin							±			182° flüchtig	—
Harnstoff							—	—	—	133°	
Substanzen der Tabelle 7								*A*			
Substanzen der Tabelle 8									*A*		

Erklärung der Tabellen

Spalte 1 enthält die Namen der Verbindungen. Die Substanzen sind so angeordnet, daß die Angaben in den Spalten 2 bis 10 auch für die darunterstehenden Verbindungen gelten, sofern bei diesen keine Angaben gemacht sind. „—" bedeutet, daß kein Unterschied zur Blindprobe besteht.

In Spalte 2 findet man die Farbe des Fleckes B_1, in 3 die des Fleckes auf Nitritpapier.

Spalte 4 gibt die Farbe des Silbernitratreaktionsproduktes im alkalischen Medium an. In Spalte 5 ist die Farbe der Kupfer(II)-, in 6 die der Kobalt(II)-reaktion im basischen Medium eingetragen.

Kolonne 7 zeigt die Kupfer(II)-reaktion im sauren Milieu. Die Farben sind nur grob angegeben, weil feinere Unterschiede zu Mißverständnissen führen könnten. Alle Angaben sind als Vergleich zur Blindprobe aufzufassen. Die obere Zeile bedeutet den Gesamteindruck des Fleckes. Darunter ist gegebenenfalls die Farbe des Randes angegeben.

Tabelle 7

Auf den getrockneten Kobaltsulfatfleck streicht man nochmals Probelösung ab. Ein rosa Rand deutet auf 5-Hydroxymethyl-uracil.
Etwa 0,5 mg Substanz werden in möglichst wenig (maximal 4 Tropfen) H_2O gelöst. Bei p_H 5 bis 6,5

Unlöslich	Löslich			
	Zu der Lösung gibt man 2 Tropfen 0,2 n $AgNO_3$			
Fp. 320–340°	Niederschlag weiß Fp. 262°	Lösung Substanz auf Objektträger mit Bromwasser kochen, wiederholen, mit überschüssigem $Ba(OH)_2$ versetzen		
		—	violetter Niederschlag	
Theobromin	Theophyllino-[7,8a]-N-di-(β-hydroxyäthyl)-piperazinium-chlorid	5-Methyl-2,4-dihydroxypyrimidin (Thymin)		5-Hydroxymethyl-2,4-dihydroxypyrimidin (5-Hydroxymethyluracil)

Spalte 8 gibt das Verhalten der Substanzflecke gegenüber Pikrinsäure wieder. + bedeutet, daß ein gelber Fleck bestehen bleibt, wenn der Kontrolltropfen gerade ausgewaschen ist. Bei weniger schwerlöslichen Pikraten kann der Fleck durch längeres Auswaschen entfernt werden. In solchen Fällen ist ± angegeben. Die Entscheidung, ob ein schwerlösliches Pikrat gebildet wird, kann mit dem Rest der in n NaOH gelösten Substanz durch Zugabe von Pikrinsäure und anschließendes Ansäuern getroffen werden.

In den mit *P* bezeichneten Kolonnen findet man das Verhalten der Substanzflecke auf Filterpapier über der Purinlampe und in denen mit *A* das unter der Analysenquarzlampe verzeichnet. In Tabelle 1 sind die Lösungen in den entsprechenden organischen Medien, in den übrigen Tabellen in n NaOH gemeint. Die Angaben bedeuten:

A = Absorption, *F* = Fluoreszenz, die tiefgestellten Buchstaben: $_R$ = Rand, $_M$ = Mitte und $_s$ = schwach.

In Spalte 12 sind zusätzlich spezielle Erkennungsreaktionen aufgeführt. Die Angabe „Br_2 + $Ba(OH)_2$" bedeutet das Verhalten bei der Wheeler-Johnsonschen Reaktion[4] und die Bezeichnung p_H 7 + $Co(SCN)_2$ das Verhalten bei der Umsetzung mit Kobaltrhodanid im neutralen Gebiet bei Anwendung konz. Lösungen der Komponenten. Beide Versuche kann man auf Objektträgern durchführen.

Tabelle 8

0,5 mg Substanz werden in möglichst wenig (maximal 3 Tropfen) Wasser gelöst. p_H 5 bis 6,5 einstellen

Die Substanz ist					
unlöslich		löslich			
zu der Suspension Bromwasser, erhitzen, + $Ba(OH)_2$		+ konz. $Co(SCN)_2$			
		—	—	—	
Niederschlag violett	—	blaue Nadeln Fp. 89°	Substanz in Bromwasser lösen (erwärmen) + $Ba(OH)_2$		
			Nd. violett	—	—
				Na^- —	Na^+ +
4-Hydroxy-2-methyl-mercapto-pyrimidin	2,8-Di-chlor-6-amino-purin	2-Methyl-4-amino-5-äthoxy-methyl-pyrimidin	2,4-Di-hydroxy-pyrimidin	2,4-Di-hydroxy-6-methyl-pyrimidin	Veronal-natrium

Dem Leiter der Abteilung Biochemie, Herrn Dr. *H. Venner*, bin ich für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse sowie für Überlassung der untersuchten Kohlenhydratverbindungen zu Dank verpflichtet. Für die großzügige Überlassung einer Anzahl methylierter Purine und nitrierter Pyrimidinverbindungen danke ich Herrn Dr. *E. Carstens* vom VEB Chemische Werke Radebeul, Herrn Dipl.-Chem. *H. Reinert* sowie Herrn *W. Burck* für die Überprüfung der Tabellen.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren beschrieben, mit dessen Hilfe Pyrimidin- und Purinderivate sowie einige weitere biochemisch interessante Substanzen auf Grund von Tüpfelreaktionen einfach und schnell identifiziert werden können.

Summary

A procedure is described with whose aid it is possible to identify simply and rapidly by spot reactions pyrimidine- and purine derivatives and also certain other biochemically interesting materials.

Résumé

On décrit un procédé basé sur les réactions à la touche, à l'aide duquel on peut identifier facilement et rapidement les dérivés pyrimidiques et puriques ainsi que quelques autres substances intéressantes en biochimie.

Literatur

[1] *L. Kofler* und *A. Kofler*, Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie. 1954.

[2] *K. H. Bauer* und *H. Moll*, Die organische Analyse. Leipzig: Geest & Portig. 1954. S. 432ff.

[3] *R. Weiß* und *H. Venner*, Z. physiol. Chem. **317**, 82 (1959); *R. Weiß* und *Fr. Hein*, Z. physiol. Chem. **317**, 95 (1959).

[4] *H. L. Wheeler* und *T. B. Johnson*, J. Biol. Chem. **3**, 183 (1907).

From the Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Hebrew University, Jerusalem, Israel

Microdetermination of *p*-Aminophenol

By

Ervin Jungreis and **Jacques C. Soriano**

With 4 Figures

(Received May 11, 1960)

The selective and sensitive determination of *p*-aminophenol has importance for the dye and rubber industries, photography, gasoline production, pharmaceuticals and biological research.

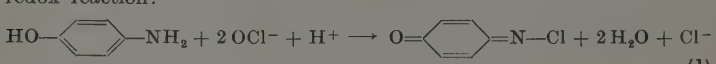
All three aminophenol isomers are well known as intermediates in the manufacture of azo and sulphur dyes. A powerful inhibitory effect on the polymerization of rubber by *p*-aminophenol has been reported[1]. The addition of this compound also arrests the gelation of organosiloxanes[2] and inhibits the formation of gum and the precipitation of lead in gasoline[3]. As many inhibitors are lost from gasoline upon contact with acid, alkali or water, it is important to check the quantity of *p*-aminophenol present. Some of its derivatives are widely used as antipyretics. The microdetermination of this compound, which appears as a metabolite of sulphanilamide in urine, may be of service in medical research[4].

Most of the known methods of analysis for *p*-aminophenol are insufficiently selective[5–7].

A sensitive and selective spectrophotometric method is described here. Relatively large quantities of *m*-aminophenol and other aromatic amines do not interfere in this determination.

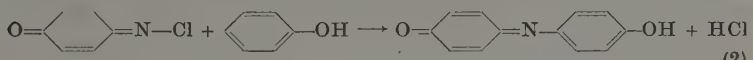
The analysis is based on the mild oxidation of *p*-aminophenol and the coupling of the resulting product with phenol, by which process a characteristic blue compound is obtained.

p-Aminophenol and *p*-aminophenetol react with sodium hypochlorite to give *p*-quinone-4-chloroimine[8] almost quantitatively by the following redox reaction:



(I) (II) (1)

p-Quinone-4-chloroimine condenses with phenol in an indophenol reaction to give a characteristic blue dye in alkaline or ammoniacal solution[9].



(II) (III) (2)

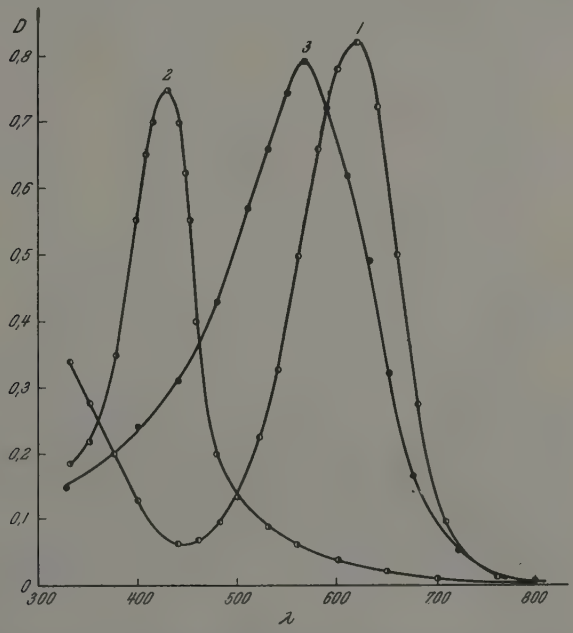


Fig. 1. The absorption curves of the indophenol dyes produced.
1 by oxidized *p*-aminophenol (quinone imine) and phenol, *2* absorption curve of the air-oxidized *o*-aminophenol, *3* by oxidized *p*-aminophenol and *m*-aminophenol

The optical absorption of compound (III) (max. = 620 nm, ε_{max} = 45000, Fig. 1, curve 1) may easily be determined spectrophotometrically.

Experimental

1. *Apparatus:*

Measurements were carried out on a Beckman B spectrophotometer with 1-cm silica cells. p_H measurements were made on a Beckman glass electrode p_H-meter Model G.

2. *The reagents* used were:

(a) B. D. H. *p*-aminophenol purified by sublimation *in vacuo*.

(b) A buffer solution of p_H 10 prepared from 100 ml 0.05 *M* borax and 6.7 ml 0.1 *M* sodium hydroxide. Buffer solutions from p_H 1 to 7

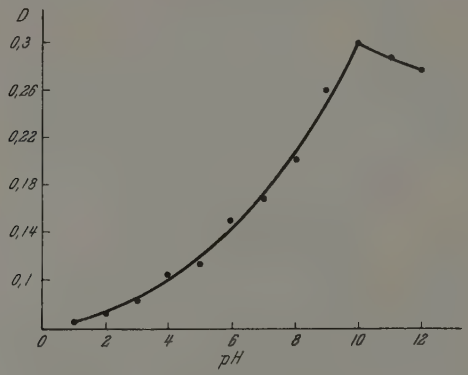


Fig. 2. The dependence of the dye-formation on p_H

were prepared from sodium acetate and hydrochloric acid, those ranging from p_H 7 to 14 from borax and sodium hydroxide.

(c) 10% solution of phenol in water.

(d) 1% *m*-aminophenol solution in 60% alcohol.

(e) Standard solution of *p*-aminophenol: 1 mg per 100 ml 60% alcohol.

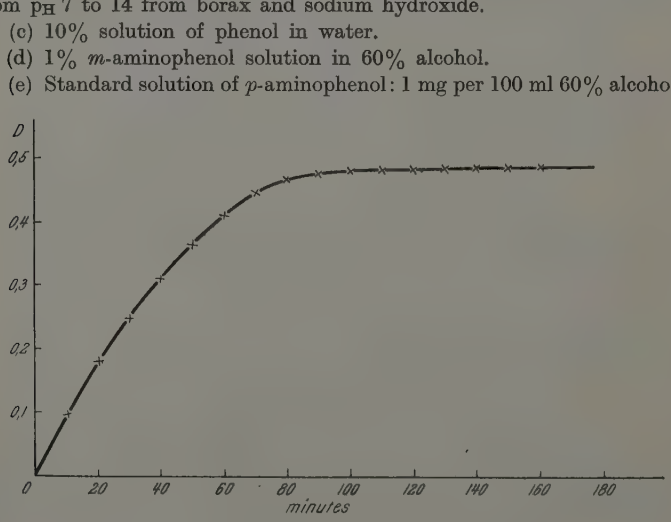


Fig. 3. Rate of colour development of the indophenol dye

To elucidate the optimum conditions for both reactions (1, 2) an extensive investigation was made of the factors influencing the colour development.

Oxidation: Several oxidizing agents were tried out to determine the optimum condition for oxidation of *p*-aminophenol to quinone-imine. We found that air oxidation suffices at a certain p_H and reaction time.

p_H: Colour reaches a maximum intensity when the air oxidation is carried out at p_H 10, and becomes appreciably less at p_H 9 or 11 (see Fig. 2).

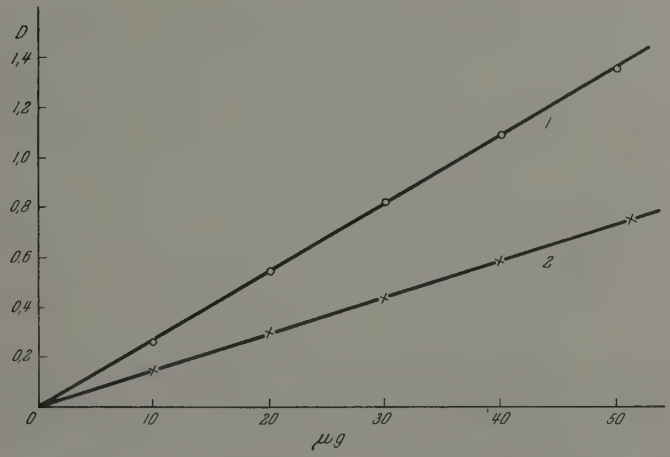


Fig. 4. *1* Adherence of the *p*-aminophenol buffer phenol system to Beer's law, *2* adherence of the *p*-aminophenol buffer *m*-aminophenol system to Beer's law

Concentration of phenol: An excess of phenol is desirable for optimum absorption. 1 ml of a 10% phenol solution was found satisfactory for a sample of a total volume of 10 ml.

Time: The first reaction is a lengthy process. Fig. 3 shows that approximately two hours are required for completion.

Beer's Law: The indophenol dye obeys Beer's Law at 620 nm over the concentration range 0.5–10 ppm.

Interferences: There is a tolerance for *o*-aminophenol up to the same order of concentration as the *p*-compound. Interference of larger concentrations of the *o*-compound are due to the presence of a yellow-green compound obtained on airoxidation, which shows a small absorbance at 620 nm (Fig. 1, curve 2).

p-Aminophenol can be determined in the presence of large concentrations of the *m*-isomer. However, *m*-aminophenol, having a free *p*-position (relative to the hydroxyl group), also forms an indophenol dye with the quinone-imine chloride produced from *p*-aminophenol. The maximum absorbance of this dye is at 570 nm (see Fig. 1, curve 3). Therefore, in the presence of *m*-aminophenol, additional *m*-aminophenol is added instead of phenol, and measurements are made at 570 nm.

Procedure

Preparation of calibration curves:

(a) *In the absence of m-aminophenol.* Measure out 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 ml of a standard solution of *p*-aminophenol. Adjust to p_H 10 by addition of 2 ml of the buffer solution, add 1 ml of the phenol reagent, and make up to 10 ml with water. Retain at room temperature for about two hours. Measure the absorbances of the solutions at 620 nm using water as reference. Plot the absorbances against milligrams of *p*-aminophenol per 10 ml of solution (see Fig. 4, curve 1).

(b) *In the presence of m-aminophenol.* Repeat the above procedure, using *m*-aminophenol instead of phenol, and measure absorbances at 570 nm (see Fig. 4, curve 2).

Determination of sample:

(a) *In the absence of m-aminophenol.* Dissolve a sample containing at least 0.01 mg *p*-aminophenol in 1 ml alcohol, and continue as for calibration solution (*a*). The quantity of *p*-aminophenol present may be deduced from the calibration curve (Fig. 1, curve 1).

(b) *In the presence of m-aminophenol.* Prepare sample as above, and proceed as for calibration curve (*b*). Compare absorbances with values of Fig. 4, curve 2.

Summary

A colorimetric method for the microdetermination of *p*-aminophenol based on indophenol dye formation is described. The conditions for its determination in the presence of the *o*- and *m*-isomers are given.

Zusammenfassung

Eine kolorimetrische Methode für die Mikrobestimmung von p-Aminophenol, die auf der Bildung eines Indophenolfarbstoffs beruht, wurde beschrieben. Die Bedingungen für die Bestimmung in Anwesenheit der Ortho- und Meta-Isomeren wurden angegeben.

Résumé

On décrit une méthode colorimétrique pour le microdosage de *p*-aminophénole, basée sur la formation d'un colorant indophénolique. On donne les conditions du dosage en présence des isomères ortho et méta.

References

[1] *R. F. Dunbrook*, India Rubber World **117**, 486 (1948).
[2] *Reginald Haddan* and *Corning Glass Works*, Brit. Pat. 594, **154**.
[3] *L. R. Williams* and *B. R. Stricklan*, Analyt. Chemistry **19**, 633 (1947).
[4] *R. T. Williams*, Biochem. J. **41**, 1 (1947).
[5] *W. F. A. Ermen*, Chem. and Ind. **42**, 538 (1923).
[6] *C. W. Ballard*, Analyst **75**, 430 (1950).
[7] *I. S. Shupe*, J. Assoc. Off. Agric. Chemists **23**, 721 (1940).
[8] *H. Hirsch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **13** (1903).
[9] *H. D. Gibbs*, J. Biol. Chem. **72**, 649 (1927).

Aus dem Chemischen Forschungslaboratorium der Firma Dr. Willmar Schwabe G. m. b. H., Karlsruhe

Der Nachweis des Tetraphenyloborations

Von

Richard Neu

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. Mai 1960)

In einer kürzlich publizierten Arbeit haben *Mukherji* und *Sant*[1] für den Nachweis des Tetraphenyloborations das 8-Hydroxychinolin als Reagens angegeben. Das Tetraphenylborion wird durch die mit 8-Hydroxychinolin auftretende grüne Fluoreszenz nachgewiesen.

Seit einigen Jahren beschäftigen wir uns mit dem von *Wittig* und Mitarb.[2] synthetisierten und zum Nachweis großer Kationen vorgeschlagenen Natriumtetraphenyloborat*, aus dem das Diphenylborinsäureanhydrid erstmalig rein dargestellt[3] und das als Reagens für komplexbildende Verbindungen, hydroxylierte Phenyl-benzo-γ-pyrone[4] und 8-Hydroxychinoline[4] beschrieben wurde. Außerdem fanden wir für das Natriumtetraphenyloborat neue Anwendungen, z. B. für die quantitative Bestimmung von Polyäthylenoxyd-Addukten[4a] und sich davon ableitenden nicht ionogen oberflächenaktiven Substanzen, wie den Tweenen[4b]. Das Diphenylborinsäureanhydrid in Form seines Aminoäthylesters** ist bis jetzt die weitere organische Borverbindung, die neben dem Natriumtetraphenyloborat zu analytischer Anwendung gelangt ist[5].

Vor kurzem wurde darauf hingewiesen[6], daß die Bildung von Diphenylborinsäurekomplexen aus geeigneten Tetraphenylboraten besonders ausgeprägt ist. Die Umwandlung der Tetraphenyloborate in die Komplexe der Diphenylborinsäure erfolgt z. B. in Wasser-Aceton durch Kochen. Die Bildung des Komplexes aus dem 8-Hydroxychinolin-Tetraphenyloborat ist ein praktisch quantitativ verlaufender Vorgang[7]. Damit ist eine

---

* Kalignost(R), Herst. Heyl und Co., Hildesheim.

** Flavognost(R), Herst. Heyl und Co., Hildesheim.

weitere Anwendung des Natriumtetraphenyloborates gegeben. Mit einem Reagens lassen sich für den Nachweis einer Substanz zwei Derivate darstellen: ein Vorgang, der in der organischen Chemie nur wenig Parallelen besitzt und an das Phenylhydrazin von *Fischer*[8] erinnert.

Das normale Umsetzungsprodukt aus einem Salz des 8-Hydroxychinolins mit Mineralsäuren und Natriumtetraphenyloborat ist das entsprechende Tetraphenyloborat.

Im Gegensatz zu der üblichen Darstellung der Tetraphenyloborate[9] haben *Mukherji* und *Sant*[1] außer starker Essigsäure auch Eisessig angegeben, wobei das Reaktionsprodukt eine charakteristische grüne Fluoreszenz im UV-Licht aufweist. Die beiden Autoren führen die von *Neu*[10] beschriebenen Nachweise auf wahrscheinliche Spaltprodukte des Tetraphenyloborations zurück, zu denen die Phenylboronsäure und die Diphenylborinsäure gehören.

Für die Feststellung, ob die beiden Autoren mit ihrer Methode das Tetraphenyloboration nachweisen, wurde als Vergleich das Tetraphenyloborat des 8-Hydroxychinolins unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung dargestellt und das von den beiden Autoren als Tüpfelnachweis angegebene Verfahren bei Verwendung von Eisessig auf einen präparativen Maßstab übertragen. Die zwei Produkte wurden durch ihre IR-Spektren charakterisiert und ihr Verhalten im UV-Licht verglichen.

Die Untersuchungen ergaben, daß das Tetraphenyloborat den von *Crane* jr.[11] gemachten Angaben entspricht: gelbliche Kristalle, Fp. 199 bis 202°, die im UV-Licht eine gelbe Fluoreszenz zeigen. Das Produkt nach *Mukherji* und *Sant* zeigt zunächst keine, dann eine zunehmende, grüne Fluoreszenz.

Wird das nach beiden Autoren dargestellte Produkt verschieden lang, 1 bis 3 Minuten, auf 100° erhitzt, dann tritt dieselbe Fluoreszenzfarbe auf, die auch der präparativ aus 8-Hydroxychinolin und Diphenylborinsäureanhydrid gebildete Ester, bzw. das in den Ester übergeführte Tetraphenyloborat zeigt. Bei der Ausführung der Tüpfelreaktion nach den Angaben der beiden Autoren tritt in dem Maße, wie die Tüpfel trocknen, die grüne Fluoreszenz auf. Bei Tageslicht ist der Tüpfeltest aus dem Hydrochlorid gelb, das mit Eisessig präparativ dargestellte Produkt ist zunächst nicht sichtbar, der Diphenylborinsäureester ist grün. Die nach den Angaben der beiden Autoren aufgebrachten Tüpfel zeigen am äußeren Rande die Farbe des Esters und im Inneren die des aus dem Hydrochlorid erhaltenen Tetraphenyloborates.

Die IR-Spektren (Abb. 1) zeigen große Unterschiede, die zwischen 10 und 15 μ besonders stark auffallen. Von einer Interpretation der Spektren soll abgesehen werden und auf die Arbeit von *Chatten*, *Pernarowski* und *Levi*[12], die die Spektren von Tetraphenyloboraten mit Anästhetika untersuchten, verwiesen werden.

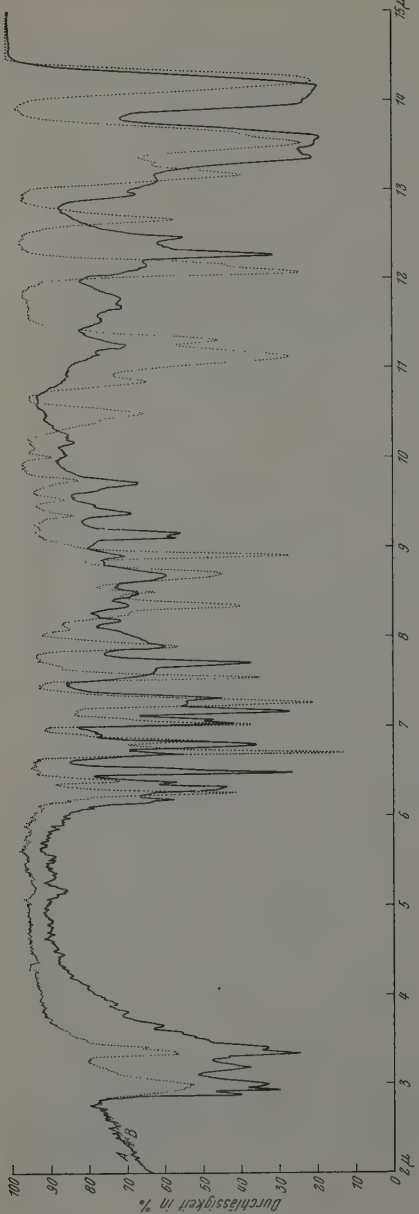


Abb. 1. *A* ——— 8-Hydroxychinolin-Tetraphenyloborat, *B* ..... 8-Hydroxychinolin mit Natriumtetraphenyloborat in Eisessig umgesetzt

Verfasser dankt Frl. *G. Weiß* für ihre Mitarbeit, der Firma Heyl und Co., Chem.-Pharm. Fabrik, Hildesheim, für das zur Verfügung gestellte Kalignost(R) und Herrn Dr. *Maennchen* für die Aufnahmen der IR-Spektren mit dem Ultrarotspektrographen Modell 2 der Firma E. Leitz, Wetzlar.

Beschreibung der Versuche

8-Hydroxychinolin-Tetraphenyloborat, aus den Komponenten

343 mg Kalignost in 10 ml bidest. Wasser lösen, die Lösung im Eiswasserbad abkühlen und zu einer ebenfalls im Eiswasserbad abgekühlten Lösung von 199 mg 8-Hydroxychinolin-Chlorhydrat in 20 ml bidest. Wasser unter Rühren zugeben. Nach $^1/_2$ Stunde auf einer vorher im Eisschrank abgekühlten Sinternutsche absaugen und mit 20 ml Eiswasser, in Mengen von je 5 ml, waschen. Den Tiegelrückstand im Vakuumexsikkator oder an der Hochvakuumpumpe bei Zimmertemperatur trocknen. Ausbeute 459 mg = = 98,63% d. Th. Fp. 198 bis 203° C. Substanz A.

8-Hydroxychinolin mit Natriumtetraphenyloborat, in Eisessig umgesetzt

114 mg (0,00033 Mol) Kalignost in 4 ml bidest. Wasser werden mit 48 mg (0,00033 Mol) 8-Hydroxychinolin in 2,4 ml Eisessig unter Rühren vereinigt. Nach 2 Stunden Stehen im Kühlschrank abgesaugt, mit bidest. Wasser gewaschen und den Tiegelrückstand bei 50° im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 145,5 mg = 93,79% d. Th., bezogen auf 8-Hydroxychinolin-Tetraphenyloborat. Fp. 196 bis 204°. Substanz B.

Zusammenfassung

Durch Vergleich der IR-Spektren und der Fluoreszenz im UV-Licht wird gezeigt, daß das präparativ dargestellte Tetraphenyloborat des 8-Hydroxychinolins und das nach *A. K. Mukherji* und *B. R. Sant* gewonnene Reaktionsprodukt nicht identisch sind.

Das Ergebnis der Untersuchung besteht in der Feststellung, daß nach der Ausführung von *A. K. Mukherji* und *B. R. Sant* der Diphenylborinsäureester des 8-Hydroxychinolins entsteht und dadurch das Tetraphenyloborat indirekt nachgewiesen wird. Der Ester entsteht nach der von dem Verfasser gefundenen Reaktion, die auf der Bildung von Diphenylborinsäureestern aus Hydroxy-alkyl(aryl)-aminen aus geeigneten Tetraphenyloboraten beruht. Das Natriumtetraphenyloborat erhält einen weiteren Verwendungszweck dadurch, daß das primär gebildete Reaktionsprodukt, das Tetraphenyloborat, in ein zweites umgewandelt werden kann. Ein unbekanntes Hydroxyalkylamin bzw. ein hydroxylierter Hetero(N)-Kohlenwasserstoff kann durch zwei Derivate gekennzeichnet werden, wenn durch die Kettenlänge oder die Stellung des Substituenten die Bildung von fünf- oder sechsgliedrigen Komplexen möglich ist.

Summary

It was shown by comparison of the infrared spectra and the fluorescence in ultraviolet light that the preparatively produced tetraphenyloborate of 8-hydroxyquinoline and the reaction product prepared by *A. K. Mukherji* and *B. R. Sant* are not identical.

The result of the investigation resides in the demonstration that the procedure of *Mukherji* and *Sant* yields the diphenylborine acid ester of 8-hydroxyquinoline and that tetraphenyloborate can be detected indirectly in this way. The ester is formed by the reaction found by the author, which is based on the formation of diphenylborine acid esters from hydroxy-alkyl (aryl)-amines from suitable tetraphenyloborates. The sodium tetraphenyloborate has the additional use in that the initial reaction product, namely tetraphenyloborate, can be converted into a second product. An unknown hydroxyarylamine or an hydroxylated hetero(N)-hydrocarbon can be characterized by two derivatives, provided the formation of five- or six-membered complexes is possible through the chain length or the position of the substituents.

Résumé

Par comparaison des spectres IR et de fluorescence en lumière UV, on montre que le tétraphénylborure de l'hydroxy-8 quinoléine préparé et le produit de réaction obtenu d'après *A. K. Mukherji* et *B. R. Sant* ne sont pas identiques.

Le résultat de l'expérience conduit à établir, d'après le procédé de *A. K. Mukherji* et *B. R. Sant*, la formation de l'ester de l'acide diphénylborhydrique de l'hydroxy-8 quinoléine et par cela, la recherche indirecte du tétraphénylborure. La réaction trouvée par l'auteur, repose sur la formation d'esters de l'acide diphénylborhydrique à partir des hydroxy-alcoyl(aryl)amines, en partant de tétraphénylborures convenables. Le tétraphénylborure de sodium fournit une tentative de procédé futur d'après lequel le produit primaire de réaction formé, le tétraphénylborure, peut être transformé en un second. Une hydroxyalcoylamine inconnue ou un hétéro N-hydrocarbure hydroxylé peut être caractérisée par deux dérivés quand la longueur de la chaîne ou la position du substituant rendent possible la formation de complexes à cinq ou six sommets.

Literatur

[1] *A. K. Mukherji* und *B. R. Sant*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 370.

[2] *G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert* und *P. Raff*, Ann. Chem. **563**, 110 (1949); *G. Wittig*, Angew. Chem. **62**, 231 (1950); *A. J. Barnard* jr., Chemist-Analyst **44**, 104 (1955); **45**, 110 (1956); *A. J. Barnard* jr. und *H. Buechl*, Chemist-Analyst **46**, 16 (1957); **47**, 46 (1958); **48**, 44 (1959).

[3] *R. Neu*, Chem. Ber. **87**, 802 (1954); Arch. Pharmaz. **292/64**, 437 (1959); Naturwiss., im Druck; Arch. Pharmaz., im Druck.

[4] *R. Neu*, Z. analyt. Chem. **142**, 335 (1954); **143**, 30 (1954); Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1169.

[4a] *R. Neu*, Fette u. Seifen **59**, 823 (1957); Seifen, Öle, Fette, Wachse **84**, 167 (1958).

[4b] *R. Neu*, Arzneimittelforsch. **9**, 585 (1959).

[5] *M. F. Lappert*, Organic Compounds of Boron. Chem. Rev. **56**, 1011 (1956).

[6] *R. Neu*, Naturwiss. **46**, 262 (1959).

[7] *R. Neu*, Arch. Pharmaz., im Druck.

[8] *E. Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 661 (1883).

[9] *W. Geilmann* und *W. Gebauhr*, Z. analyt. Chem. **139**, 161 (1953).

[10] *R. Neu*, Chemist-Analyst **47**, 106 (1958).

[11] *F. E. Crane* jr., Analyt. Chemistry **28**, 1794 (1956).

[12] *L. G. Chatten, M. Pernarowski* und *L. Levi*, J. Amer. Pharm. Assoc., Sci. Ed. **48**, 276 (1959).

Detection of Reducing Sugars in Urine Specimens by Paper-Chromatography

By

Swarup Narain Tewari*

(Received May 23, 1960)

The sugars which have so far been found in specimens of abnormal urine are few in number, *viz.* xylose, ribose, glucose, galactose, fructose, sucrose, lactose and glucuronic acid, and it is rare to find more than four present in any particular case. Thus, the chromatographic analysis of urinary sugar presents little difficulty, and identification may usually be completed after one-way chromatography in cylinders. *Kawerau*[1] has described the chromatography of sugars found in urine by circular methods.

The interpretation of the sugar chromatograms of human urine does not present any difficulty as the clinical circumstances often restrict the search to a couple of sugars. For example, in pregnancy one is interested in the relative amounts of glucose and lactose that may be excreted; in suspected galactosaemia, galactose must be identified and differentiated from glucose; and in pentosuria one seeks to confirm the absence of glucose and to identify the pentose(s) in the urine.

The technique of paper chromatography is well suited to this problem. It is now replacing chemical methods such as those based on osazone formation. A sheet of Whatman No. 1 filter paper is taken. The solutions of standard sugars and those of urine specimens are applied at points 2–3 cm apart at the bottom of the sheet on a line about 5 cm from the edge, by means of a fine capillary pipette.

Standard aqueous solutions of xylose, fructose, glucose, sucrose, lactose and glucuronic acid were prepared. The amount of urine to be applied in each spot depends on the concentration of the reducing substance, which may be roughly estimated by the results of the qualitative Benedict test. If there is complete reduction, 0.005 ml of urine should be taken; if only slight reduction, 0.02 ml.

* Address: 18/3 A, The Mall, Kanpor (O. P.), India.

The solvents used for running the chromatograms are;

A. Iso-propanol; water (40 : 10).

B. *n*-Butanol; pyridine; water (120 : 80 : 60).

C. *n*-Butanol; acetic acid; water (120 : 30 : 150).

D. Phenol; water (40 : 10).

Chromatograms of standard sugars were prepared by using different solvents and their R_f values recorded in Table I. Location reagents for sugars were naphthoresorcinol benzidine and aniline-diphenylamine. The dipping technique was used. The chromatograms were dried for about 5 minutes at a temperature of 90–95° in a chromatographic hot cabinet. Colours obtained with these reagents often keep for a long time if they are preserved in dark and sandwiched between clean sheets of filter paper.

After dipping, the chromatograms are heated to 95–100° C for a few minutes when most sugars react to yield green, blue, or brown colours which may be used as a further aid to identification.

Table I

Sugars	R_f values in different solvents				Colours* in reagents		
	A	B	C	D	X	Y	Z
Xylose	—	0.52	0.53	0.43	B-Gy	Ch-Bn	Gy-Bn
Galactose	0.56	0.36	0.41	0.39	Y-Or	D-Bn	B
Glucose	0.61	0.41	0.43	0.37	Pink	D-Bn	B
Fructose	0.63	0.46	0.48	0.52	Red-Pk	D-Bn	Bn
Sucrose	0.55	0.38	0.39	0.34	Red-Pk	—	Bn
Lactose	0.37	0.22	0.33	0.34	Pink	D-Bn	B
Arabinose	—	—	0.47	0.54	Gy-G	—	Gy-Bn
Mannose	0.62	—	0.46	0.44	Y-Or	—	Gy-B
Raffinose	—	—	—	0.29	R-Pink	—	Gy-B

B = blue; Bn = brown; Ch = chocolate; Y = yellow; Or = orange; Gy = grey; G = green; D = dark.

* Colours of sugars in reagents:

X: 1 : 1 solution of 1% alcoholic resorcinol and 0.2 *N* HCl and drying the chromatogram at 105° C.

Y: a) Benzidine, 1 g in glacial acetic acid ..... 40 ml
Trichloracetic acid ..... 30 ml } 1 Vol.
Water ..... 40 ml
b) Acetone ..... 9 Vol.

All the sugars react on heating to 110° C to yield chocolate to dark brown spots on a light yellow back ground.

Z: Aniline, 1% (1 ml), plus diphenylamine, 1% in acetone ..... 10 Vol.
Phosphoric acid, 85% ..... 1 Vol.

Samples of urine were received from the Department of Paediatrics, Medical College, Agra, for the detection of galactose from patients suspected of suffering from galactosaemia. They were analysed and the presence of galactose was established by chromatographic technique.

Galactosaemia is apparently a recessive inborn error of metabolism affecting the enzyme system that normally converts galactose-1-phosphate to glucose-1-phosphate. Free galactose tends to accumulate in the tissue fluids and galactose-1-phosphate in the tissue cells, provided there is a dietary source of galactose. The accumulation of galactose-1-phosphate exert a toxic action leading to serious pathological disturbances. Early diagnosis and removal of lactose from the diet can produce reversal of the pathological changes[3–5].

Galactose excretion in urine is a constant feature and present from birth i. e. as soon as the child receives a milk diet. The sugar can be found by chromatography. Occasionally, however, it is not possible to distinguish between glucose and galactose, but this problem may be easily overcome in the following way. Triplicate parallel chromatograms of the unknown are prepared but to the first spot extra glucose is added and to the third extra galactose, if the unknown contains galactose the third spot will appear identical with it although deeper in colour and perhaps a little larger, where as the first spot will be much larger in the direction of solvent flow and will, therefore, indicate that a mixture has been chromatographed.

Complicated spots are sometimes detected on the chromatograms prepared from the urines of the patients and appears to be due to the following factors;

1. Many drugs are excreted as glucuronides which respond to the usual location reagents;

2. ingestion of a variety of fruits often results in the appearance of xylose and arabinose in the urine but this is easily confirmed by the examination of a further specimen taken a day after the removal of these fruits from the diet; and

3. treatment with massive doses of ascorbic acid may result in the appearance of this compound, or closely related material, in the urine.

I am grateful to Dr. *K. P. Dikshit*, M. R. C. P., D. T. M. &. H., D. C. H. (London), Reader in Paediatrics for the supply of urine specimens from the hospital and the keen interest taken during the investigation of the problem. I further express my thanks to Prof. *M. G. Chakravarty*, M. Sc., Ph. D. (London), D. I. C., F. R. I. C. Department of Biochemistry, Medical College, Agra, for guidance and donation of authentic samples of sugars for the determination of R_f values.

Summary

The separation by paper chromatography and identification of reducing sugars in urine is described.

Zusammenfassung

Die papierchromatographische Trennung und Identifizierung reduzierender Zucker im Harn wird beschrieben.

Résumé

On décrit la séparation par chromatographie sur papier et l'identification des sucres réducteurs dans l'urine.

References

[1] *E. Kawerau*, Chromatographic Methods. I, No. 2, 1956.

[2] *G. Harris* and *I. C. MacWilliam*, Chem. and Ind. **1954**, 249.

[3] *G. M. Komrover*, *V. Schwarz*, *A. Holzel* and *L. Golberg*, Arch. Dis. Childh. **31**, 254 (1956).

[4] *F. P. Hudson*, *J. T. Ireland*, *B. G. Ockenden* and *R. H. White-Jones*, Brit. Med. J. **1954**, I/242.

[5] Symposium on "Inborn errors of Metabolism". Amer. J. Med. **22**, 671 (1957).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös-Universität, Budapest

Über die Trennung und Bestimmung von Kobaltspuren in Gegenwart größerer Mengen von Kupfer, Eisen, Silber und Zink

Von

E. Schulek und J. Laszlovszky

(Eingegangen am 27. Mai 1960)

In den letzten Jahren erweckte die industrielle Herstellung des Vitamins B_{12} ein besonders reges Interesse für die Mikroanalytik des Kobalts, da die Bestimmung des Kobaltgehaltes der verschiedenen Ausgangsstoffe der Vitamin-B_{12}-Herstellung eine schwierige Aufgabe darstellt. In diesem Zusammenhang mußten folgende Probleme gelöst werden:

1. Das Auffinden eines entsprechenden Zerstörungs- bzw. Mineralisierungsverfahrens, da die zur industriellen Herstellung des Vitamins B_{12} herangezogenen Ausgangsstoffe neben anorganischen auch eine Unmenge organischer Substanzen (abgebaute Eiweißstoffe, Kohlenhydrate, Fette usw.) enthalten.

2. Das Vitamin B_{12} und somit das Kobalt kommt in den erwähnten Ausgangsstoffen nur in äußerst niedrigen Konzentrationen (unter $0{,}5\,\mu g/g$) vor. Neben Kobalt sind aber auch andere Metalle, hauptsächlich Erdalkalien und Eisen (in größeren Mengen), ferner Kupfer, Zink, Silber, nicht selten auch Nickel usw. anwesend. Demgemäß ist nach der Mineralisierung eine Anreicherung bzw. Trennung notwendig.

3. Mit Rücksicht auf die schon erwähnten kleinen Kobaltmengen schien es zweckdienlich, ein Mikro- bzw. Ultramikroverfahren zu entwickeln, das für die Kobaltbestimmung geeignet ist.

1. Zerstörung bzw. Mineralisierung

Bezüglich der Zerstörung und Mineralisierung verweisen wir auf unsere ausführliche kritische Übersicht der verschiedenen Zerstörungsmethoden, die unlängst in dieser Zeitschrift erschienen ist[1]. In Über-

einstimmung damit halten wir die Zerstörung auf nassem Wege für unsere Zwecke als geeignetste Methode. Unserer Ansicht nach ist nämlich das Veraschen und Ausglühen von Metallspuren enthaltenden organischen Stoffen nicht zweckdienlich, weil die Schwermetalloxyde durch Quarz- bzw. Porzellantiegel leicht aufgenommen bzw. gebunden werden können.

Die Zerstörung auf nassem Wege wurde — nach dem von *E. Schulek* vorgeschlagenen, sog. „umgekehrten Zerstörungsverfahren" — mit einem Gemisch von konz. Salpetersäure, konz. Schwefelsäure und konz. Wasserstoffperoxyd durchgeführt. Es wurden 20 bis 30 g Untersuchungsmaterial mineralisiert.

Die dabei erhaltene konz. schwefelsaure Lösung von etwa 20 bis 30 ml wird in einer Platinschale entsprechender Größe eingeengt bzw. abgeraucht. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Vorbereitungsarbeiten in kurzer Zeit ausgeführt werden müssen, damit Verluste an Spurenelementen bzw. Verunreinigung der Untersuchungsproben vermieden werden.

Die von uns untersuchten Proben waren vorwiegend organischer Natur, enthielten aber außer pflanzlichen Überresten usw. auch Silikate. Diese wurden durch Abrauchen mit Flußsäure entfernt.

2. Vorprüfung, Anreicherung und Trennung

Es ist zweckdienlich, die mineralisierte Untersuchungssubstanz zuerst einer qualitativen Spektralanalyse zu unterwerfen. Dadurch erhält man Auskunft über die vorhandenen Metalle und deren ungefähre Konzentration. Auf Grund dieser Kenntnisse wird das geeignetste Anreicherungs- bzw. Trennungsverfahren entwickelt.

Bezüglich der Vorbereitung des Untersuchungsmaterials für die spektroskopische Untersuchung und der Einzelheiten der Spektralanalyse besonders von konz. schwefelsauren Lösungen verweisen wir auf die Arbeit von *O. Szakács*[3] bzw. auf die einschlägige Literatur[2].

Die Spektralanalyse der von uns untersuchten Substanzen ergab die Anwesenheit größerer Mengen an Erdalkalien und Eisen, ferner etwas Zink, Silber und Kupfer. Unter diesen Umständen konnten in niedriger Konzentration anwesendes Kobalt und Nickel spektralanalytisch nicht nachgewiesen werden. Den geplanten Analysengang haben wir zunächst an einem auf der Basis der spektralanalytischen Angaben hergestellten Modell geprüft[1]. Wir wandten folgendes Verfahren zur Trennung und Anreicherung an.

Die mineralisierte Substanz wurde mit 2-n Schwefelsäure verdünnt, gelöst und in einen Schütteltrichter gespült. Nach Neutralisieren mit Ammoniak (in Gegenwart eines winzigen Stückes Lakmuspapier) wurde die Lösung auf 0,1-n *Schwefelsäure*konzentration eingestellt. Aus dieser Lösung vom $p_H \sim 1$ wurden Kupfer und Silber (auch die Platinspuren)

mit einer entsprechend gereinigten Lösung von Dithizon in Kohlenstofftetrachlorid ausgeschüttelt, wobei Kobalt, Nickel, Zink und Eisen(III) in der wäßrigen Phase zurückbleiben (es ist wichtig, daß das Eisen in dreiwertiger Form vorliegt). Nach Literaturangaben[4] oxydiert Eisen(III) in schwefelsaurer Lösung das Dithizon nicht bzw. nur in ganz geringem Maße. Nach Ausschütteln des Kupfers und Silbers wurde die wäßrige Phase von etwa 50 ml mit 10 ml 10%iger Natriumcitratlösung versetzt und in Gegenwart von Phenolphthalein mit 10%igem Ammoniumhydroxyd bis zum eben erkennbaren Farbumschlag versetzt. Dann wurden alles Kobalt, Zink und Nickel mit Dithizon aus der Lösung ausgeschüttelt, wobei das Eisen quantitativ in der wäßrigen Phase bleibt.

Aus den abgetrennten und mit Citratlösung zurückgeschüttelten Tetrachlorkohlenstoffanteilen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und die als Rückstand verbliebenen Dithizonkomplexe mit 0,5 ml konz. Schwefelsäure und 3 bis 5 Tropfen konz. Wasserstoffperoxyd zerstört.

Durch Anwendung dieses Verfahrens gelang uns im Modellversuch, 1 μg Co von 200 μg Cu, 200 μg Ag bzw. 1000 μg Fe quantitativ zu trennen.

3. Die Bestimmung des Kobalts

Mit Rücksicht auf die äußerst geringe Kobaltkonzentration im Untersuchungsmaterial (0,5 μg/g), entschlossen wir uns, die von *L. Szebellédy* bzw. von *I. Bognár*[5] entwickelte katalytische Bestimmungsmethode anzuwenden, die die Bestimmung von 10^{-2} bis 10^{-5} μg Kobalt in 5 ml Lösung mit ausreichender Genauigkeit ermöglicht.

Das Prinzip der Methode beruht auf der katalytischen Einwirkung des Kobalts auf die Oxydation von Alizarinderivaten durch Perborat in schwach alkalischer Lösung. Die Reaktionsdauer der Oxydation ist der Menge an Kobalt proportional. Die Bestimmung des Kobalts auf diesem Weg stieß in unserem Fall jedoch auf Schwierigkeiten.

Die katalytische Reaktion wird sowohl von Säuren wie auch von Ammoniumsalzen stark beeinflußt. Die zur Zerstörung der Metalldithizonate gebrauchte Schwefelsäure sowie das bei der Zerstörung des Metalldithizonats gebildete Ammoniumsulfat wurde aus einer Duranglasschale vorsichtig abgeraucht, sodann der Rückstand mit bidest. Wasser in einen 10-ml-Meßkolben gespült. Die Anwendung einer Platinschale halten wir für nachteilig. Die unumgängliche Verunreinigung der Untersuchungssubstanz mit Platinspuren könnte ebenfalls eine katalytische Wirkung ausüben.

Eine weitere Schwierigkeit bereitete der Umstand, daß bei der Trennung mit Dithizon die manchmal große Menge Zink mit dem Kobalt zurückblieb. Da die Wiederholung der Extraktion langwierig und die Anwendung weiterer Reagenzien nicht wünschenswert ist, schien es zweckmäßiger, die von uns früher entwickelte Verdünnungsmethode[6]

heranzuziehen. An dieser Stelle soll auch erwähnt werden, daß nach Modellversuchen das Nickel — in kleineren Mengen — keine störende Wirkung auf die katalytische Kobaltbestimmung ausübt.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Kobaltbestimmungen in organischem Material

Untersuchungsmaterial	Gehalt an Co $\mu g/g$	Sonstige Metallspuren Konzentrationsbereich
Präparat hohen Zuckergehalts (80 bis 90%)	0,42	Ni (1 $\mu g/g$) Cu (10—30 $\mu g/g$) Ag ($\leq$ 1 $\mu g/g$) Zn (30—100 $\mu g/g$) Fe, Alkali- und Erdalkalimetalle in größerer Menge
Präparat pflanzlicher Herkunft hohen Kohlenhydratgehalts	0,11	Ni (1 $\mu g/g$) Cu (10—30 $\mu g/g$) Ag ($\leq$ 1 $\mu g/g$) Zn (50— 150 $\mu g/g$) Fe und K in größerer Menge
Gefiltertes Abwasser	0,04	Ni (0,1 $\mu g/g$) Cu (1—10 $\mu g/g$) Ag (1—10 $\mu g/g$) Zn ($\leq$ 30 $\mu g/g$) Fe und Erdalkalimetalle in größerer Menge
Abwasser	0,29	Ni (0,5 $\mu g/g$) Cu (30—100 $\mu g/g$) Ag (1—10 $\mu g/g$) Zn (50—150 $\mu g/g$) Fe und Erdalkalimetalle in größerer Menge
Faulschlamm	0,55	Ni (2 $\mu g/g$) Cu (100—300 $\mu g/g$) Ag (10—50 $\mu g/g$) Zn ($\geqq$ 100 $\mu g/g$) Fe und Erdalkalimetalle in größerer Menge

Bei all diesen Untersuchungen wurde der Reaktionsmechanismus der katalytischen Vorgänge eingehend untersucht. Die Interpretierung der dabei erhaltenen Ergebnisse wird an anderer Stelle besprochen.

Für die spektralanalytischen Vorversuche sind die Verfasser Herrn Universitätsadjunkten Dr. *O. Szakács* und Herrn Universitätsassistenten *Z. Szabó* zu besonderem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

Verfasser geben einen Analysengang an, um Kobaltspuren in Ausgangsstoffen der Vitamin-B_{12}-Gewinnung auch in Gegenwart von Ni, Cu, Ag, Zn, Fe und Erdalkalien zu bestimmen. Der Kobaltgehalt der untersuchten Substanzen betrug etwa 0,04 bis 0,6 μg/g.

Summary

An analytical scheme is given for determining traces of cobalt in starting materials of the production of vitamin B_{12} and even in the presence of Ni, Cu, Ag, Zn, Fe and alkaline earths. The cobalt content of the materials studied was around 0.04 to 0.6 μg/g.

Résumé

Les auteurs donnent un procédé d'analyse pour doser des traces de cobalt dans les matières premières pour la fabrication de la vitamine B_{12} même en présence de Ni, Cu, Ag, Zn, Fe et des alcalinoterreux. La teneur en cobalt des substances étudiées a montré la présence d'environ 0,04 à 0,6 μg/g.

Literatur

[1] *E. Schulek* und *J. Laszlovszky*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 485.

[2] *F. A. Pohl*, Z. analyt. Chem. **139**, 423 (1953).

[3] *T. Török* und *O. Szakács*, Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 203 (1953); Acta Chim. Hungarica **3**, 413 (1953).

[4] *E. B. Sandell*, Colorimetric Determination of Traces of Metals. New York: Interscience. 1950. S. 271.

[5] *J. Bognár*, M. T. A. Kém. Oszt. Közl. **9**, 335 (1958); Magyar Kémiai Folyóirat **57**, 357 (1951); **59**, 25 (1953).

[6] *J. Laszlovszky*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 72.

National Coal Board, North Western Division, Scientific Department, Central Laboratory

The Direct Determination of Organic Oxygen in Coals

By

A. Crawford, M. Glover, and J. H. Wood

With 3 Figures

(Received May 30, 1960)

Introduction

Oxygen is one of the more common constituents of organic materials, but only in recent years have methods for its determination been widely adopted, and it is still frequently estimated "by difference", after determination of the other major elements present.

This time-consuming procedure gives a figure which at the best includes the cumulative errors of all the other determinations carried out; yet in the analysis of coal, the "difference method" still continues to be employed, largely because of the difficulties associated with the heterogeneous nature of the coal itself.

The method dealt with in this paper has been developed especially for the analysis of coals, and contains an important procedure for removal of the main inorganic compounds present in the mineral matter, which would otherwise lead to erroneous results being obtained.

Development

Methods for directly determining oxygen in organic materials have been mainly based on one of two general principles, *viz*:

1. the hydrogenation of oxygen compounds to form water and subsequent quantitative determination of the water produced;

2. the reaction of the oxygen compounds to form ultimately carbon monoxide, and quantitative determination of carbon monoxide produced.

Schütze[1] first published a practicable semi-micro method for oxygen determination based on the reduction of gaseous oxygen compounds by carbon, maintained at a high temperature. *Unterzaucher*[2] improved on

Schütze's method and published a detailed description of his method and the apparatus used. *Oitu* and *Conway*[3] further modified the method by the introduction of a novel reducing agent of platinised carbon, and of a second reagent for the removal of interfering sulphur compounds.

Radmacher and *Hoverath*[4] published a method based on that of *Unterzaucher*, and included a method for the demineralisation of the coal sample; but this involves a time consuming procedure which it is considered to be over elaborate for the present purpose.

Unterzaucher found that some metals, as salts of organic substances, do not give rise to any difficulties in estimating the organic oxygen content, whereas others retain some oxygen to form metallic oxides; the oxygen retained in such cases may, however, be calculated from the weight of the residue. *Maylott* and *Lewis*[8] pointed out that samples containing inorganic material which undergoes, to varying extents, oxidation or decomposition during the pyrolysis, will introduce an error into the determination. In coals, the number and variety, in varying proportions, of inorganic constituents make impracticable any calculation of the error involved. *M. Bastick-Moreau*[5], in examining coals of high oxygen content, found that the bulk of interfering mineral matter could be removed by acid extraction without modifying the organic oxygen content of the coals, and thus overcame the difficulty in a fairly simple manner.

The apparatus described in this paper was based initially on *Unterzaucher*'s method but was modified to overcome the difficulties which were encountered. Both the apparatus and the method described in this paper have been used for the direct determination of oxygen in a wide range of coals and have been found to give good reproducibility and good agreement with "oxygen by difference" figures for the same coals. No "absolute" values for the organic oxygen contents of coals are, of course, available, but analysis of pure organic substances and comparison of directly determined oxygen figures for coals with "difference figures" calculated, indicate that the results obtained give a close approximation to the true organic oxygen content.

General Considerations

In considering the direct determination of organic oxygen in very high ash coals, *M. Bastick-Moreau*[5,11] found that iron oxides, gypsum and limestone constituents of the mineral matter, which will obviously cause interference in the determination, could be removed by acid extraction without modifying the organic oxygen content of the coal substances.

Aluminates and silicates were found not to decompose during the determination and pyrites, although decomposition is probable, does not interfere.

By determining the oxygen content of a very low-ash washed Vitrain before and after acid extraction, it has been confirmed that this acid extraction procedure does not modify the organic oxygen content.

The combined water associated with the silicates, however, remains a source of interference, but this may be calculated by the same method as in the case of the determination of hydrogen in coals[12] using the *King-Maries-Crossley* factor (this was recently amended from 0.09 to 0.13 for British coals and 0.11 for anthracites[13]).

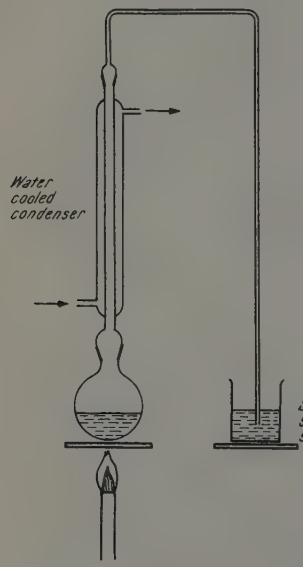


Fig. 1

Removal of Interfering Mineral Matter

The coal sample is ground to pass a 240-B. S. S. sieve and is stored under an atmosphere of dry nitrogen. About 5 g of the sample is weighed accurately and along with 75 ml of 10% (*v/v*) hydrochloric acid placed in a 250-ml round bottomed flask which is connected by a ground-glass joint to a water-cooled reflux condenser. The upper end of the condenser carries a delivery tube, the lower end of which is immersed in a saturated solution of sodium bicarbonate (Fig. 1). A small quantity of sodium bicarbonate is added to the flask just before attaching it to the condenser, so that air in the apparatus is displaced by carbon dioxide, and the contents are then heated to boiling, the boiling being continued for 1 hour. The extracted coal is then transferred to a sintered-glass filter crucible and washed until the wash water is free from chloride ions, at which stage the crucible and contents are removed and dried to constant weight by heating at 105° C in a stream of nitrogen.

The ratio of the weights before and after acid treatment is used to compensate for loss of weight due to water of hydration and mineral matter and for any increase due to chloride adsorbed during the treatment.

The Apparatus

The apparatus is shown diagrammatically in Fig. 2. In the forepart of the quartz reaction tube, pyrolysis of the sample takes place. A stream of pure nitrogen, which can be reversed through the apparatus, carries the gaseous products along the reaction tube towards the main furnace.

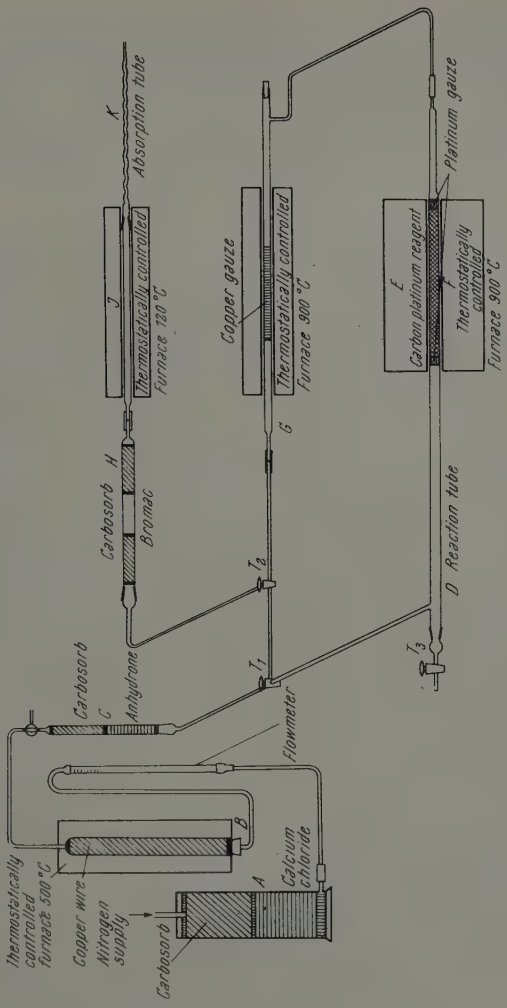


Fig. 2

This furnace is maintained at 900° C, and that part of the reaction tube which lies within it contains a carbon/platinum packing which reduces oxygenated compounds to form carbon monoxide. The gaseous products of the pyrolysis and the carbon monoxide produced then pass over hot copper gauze to remove sulphur compounds.

Acidic gases are absorbed on granular soda-asbestos; unsaturated hydrocarbons are removed by a bromine/carbon reagent which is followed by soda-asbestos to remove any traces of bromine desorbed from the preceding reagent. The residual gases then pass over hot iodine pentoxide where the carbon monoxide present is oxidised, with simultaneous release of iodine. Finally, the iodine evolved is absorbed in sodium hydroxide solution and titrated according to the *Leipert* method (see Procedure).

Carrier Gas

An inert gas is required as a carrier for the gaseous products of pyrolysis and also as a purge gas when it is reversed through the apparatus to sweep out air introduced during the insertion of the sample. *Unterzaucher* used commercial nitrogen for this purpose, but this requires a large heated column of reduced copper wire (1 to 2 kg) to effect the removal of oxygen. "White spot" Grade nitrogen containing nominally less than 10 p. p. m. oxygen is more convenient, traces of oxygen then being removed by a column (18 × 1 cm) of reduced copper wire (formed by passing hydrogen over heated copper oxide M. A. R.). This column (see *B*, Fig. 2) requires re-reducing only after about six months continual use. Moisture and carbon dioxide are removed by magnesium perchlorate and soda-asbestos respectively (see *A* and *C*, Fig. 2).

Flow rates of the carrier gas used by various investigators vary between 5 and 50 ml/min. Whereas one author[2] maintains that if incomplete conversion of the oxygenated products to carbon monoxide occurs, the flow rate should be reduced, another[6] considers that the oxygenated products are insufficiently dilute to allow complete reduction, and the flow rate of the carrier gas should be increased.

We have found that a flow rate of 10 ml/min is satisfactory and that different flow rates have little effect provided that there is adequate contact time with the platinised carbon reagent and adequate sweeping out of the pyrolysis gases formed.

Reaction Tube

This tube (see *D*, Fig. 2) has a flame-polished section to contain the platinised carbon reagent, and operates at a working temperature of 900° C and an overnight "standby" temperature of 600° C.

Transparent silica is the most suitable material for the tube, mullite and fused alumina tubes both producing greatly increased "blank" values. After six months' continual use, the flame-polished portion of such a tube remained transparent and apparently unattacked, but the forepart of the tube which is not flame-polished, and which is subjected to rapid heating to approximately 1000° C during pyrolysis, tends to

become opaque and probably porous during this time; the tube is then discarded. When, as in *Unterzaucher*'s method, carbon alone was used as the reducing agent and a temperature of 1100° C maintained, there was considerable attack on the walls of the tube in contact with the carbon packing, and this is one reason for the choice of a platinised carbon packing with an associated lower working temperature.

Reaction Tube Furnace

A Kanthall wire winding, designed to give a uniform temperature distribution, energised by the mains supply (240 v. AC) together with an energy regulator to control the temperature, has been found to be adequate to provide a stable temperature of 900° C over very long periods of use. A time switch in the circuit automatically allows the furnace, at predetermined times, to reach its operating or overnight temperature, as required.

Reducing Agent

Oita and *Conway*'s[3] reagent of 50% platinum/50% carbon, is used in place of carbon only. This reagent, when maintained at 900° C gives complete conversion of oxygen to carbon monoxide. The need for a very high temperature furnace is eliminated, with consequent reduction of attack on the walls of the reaction tube. Thereby, the authors claim, the "blank" value is reduced; we have found only a slight reduction of the "blank" value, but the working life of the quartz tube and of the main furnace is considerably prolonged. It has been observed, however, that if the temperature of the carbon-platinum packing is allowed to rise above 950° C, considerable de-activation of the reagent occurs.

The platinised carbon reagent is prepared as follows: Five grams of platinum are dissolved in *aqua regia*, evaporated to near dryness and diluted to 500 ml with distilled water. Five grams of "Spheron 9" carbon black or other suitable amorphous low-ash content carbon are then added and the whole is evaporated to dryness and finally dried overnight at 105° C. The block of reagent is broken up roughly and placed in a silica tube (preferably not the Reaction Tube) and heated slowly to 900° C in a stream of nitrogen-hydrogen gas mixture, containing approximately 10% hydrogen. When all the moisture and acid fumes have been expelled, the reagent is cooled, sieved (22/72 B. S. S.) and packed in the reaction tube (see *D*, Fig. 2), between plugs constructed of rolls of platinum gauze. It has been found that a constant operating "blank" may be obtained more quickly by heating the reagent to the working temperature and continuously evacuating by means of a high vacuum pump for about 2 hours[7].

Oxidising Reagent

Many investigators report difficulties arising from the use of iodine pentoxide as an oxidising agent for carbon monoxide, mainly because of release of iodine by the action of hydrogen formed during pyrolysis. In order to avoid these difficulties some investigators have determined the carbon dioxide produced instead of the iodine, since this is not affected by any reaction between iodine pentoxide and hydrogen. Iodic acid from several commercial sources has been used successfully in this laboratory for the preparation of iodine pentoxide.

It is prepared *in situ* (in the furnace tube *J*, Fig. 2) by heating iodic acid at 100–110° C in a stream of nitrogen at a flowrate of 50 ml/min until no more water is apparently expelled, and then raising the temperature to 230° C for one hour. Thereafter it is maintained at an operating temperature of 120° C.

The various preparations of iodine pentoxide are then tested by passing over them 200 ml of pure hydrogen, and in no case has it been found that the release of iodine is greater than the equivalent of 0.04 mg oxygen. Since, during pyrolysis of a sample of coal, the amounts of hydrogen formed are very much less than this, the iodine pentoxide so prepared is considered satisfactory for use. It may be mentioned that occasionally difficulties can be encountered in the use of iodine pentoxide which begins to exhibit some loss of activity, resulting in only partial oxidation of the carbon monoxide produced. This appears to be the result of a partial hydration of the iodine pentoxide and can be easily prevented by maintaining the reagent continuously at 120° C, with nitrogen passing over it, during overnight periods and idling periods between consecutive determinations.

Where there is a decrease of activity, this may be restored to normal by raising the temperature to 180° C for a short period, or by passing a small volume of pure carbon monoxide over the iodine pentoxide reagent.

The End Determination

Since no difficulty has been encountered because of interaction of hydrogen and iodine pentoxide, the titrimetric determination of the iodine evolved is preferred to the alternative time-consuming gravimetric procedure.

The optimum accuracies of the titrimetric and gravimetric finishes are very similar but the titrimetric procedure is more convenient and rapid to carry out.

Removal of Interfering Gases

Oita and *Conway* resolved the difficulty of sulphur interference by removal of sulphur compounds on copper gauze at 900° C (see *G*, Fig. 2)

and this avoids the losses which occur by the use of a liquid nitrogen trap as employed by *Maylott* and *Lewis*[8]. The copper gauze may be heated in a separate furnace or following the platinised carbon reagent in the reaction tube in the main furnace[9]. No difficulty has been encountered in determining oxygen in organic compounds containing up to 30% sulphur.

After analysis of organic compounds of high halogen content (20–30%), low results tend to be obtained in subsequent analyses, but efficiency quickly returns if a substance with no halogen content is pyrolised in the apparatus, and the apparatus may then be used with confidence for further determinations.

The low chlorine content of coals does not affect the efficiency of the method even when comparatively large sample weights are used, as evidenced by oxygen determinations on a standard substance after a large number of coal samples have been analysed.

When coal is heated out of contact with air, unsaturated hydrocarbons are formed. Although such compounds are mainly broken down in the main reaction furnace, some will remain unsaturated and, if not removed, these would be retained on the iodine pentoxide for a short time before reacting, with almost quantitative release of iodine. Passage of 100 ml of 1% ethylene in nitrogen through the apparatus gave a "tailing" effect which appeared as an increased "blank" and then returned to the normal value after an hour. The introduction of a short column ($1^1/_2$ in) of "Bromac"[10] * followed by soda-asbestos in the acid-gases adsorption tube (*H*, Fig. 2) before the iodine pentoxide reagent completely eliminates this "tailing" of blank values.

Blank Values

Fairly high, but consistent "blank" values have persisted through many modifications of the apparatus and it seems probable that this is a characteristic of the type of carbon used, and to a lesser extent, of the quality of the quartz of the reaction tube itself. It is observed that the "blank" values increase slightly with the age of the reaction tube but these are normally within the range 0.03 to 0.05 mg of oxygen and vary little over long periods of use. Some part of the "blank" value is undoubtedly due to adsorption of air on the platinum boat during cooling after flaming.

Pyrolysis Procedure

The boat containing the sample is placed in the mouth of the reaction tube with a glass-enclosed iron rod (about 1 in long) behind it. Air

* This reagent consists of 12% bromine—88% active carbon, prepared by the absorption of pure bromine on activated charcoal which has previously been heated to 300° C in vacuo[9].

entrained in the tube is swept out by reversal of the carrier gas through the apparatus. The nitrogen stream is returned to the normal operating direction, and the boat is propelled into position just before the main furnace by moving the enclosed iron "pusher" along the tube by the aid of a magnet applied externally to the tube. By this method the necessity of keeping the sample cool to avoid loss of volatile matter is avoided. Pyrolysis is carried out by heating the tube with a Meker burner fitted with a nickel hood which shrouds the reaction tube but is not in contact with it. The burner is advanced automatically at a uniform speed which can be varied between 0.5 and 1.0 cm per minute.

The Method

Reagents

Sodium hydroxide 20% (*w/v*);
Sulphuric acid 20% (*v/v*);
Formic acid 98%;
Sodium thiosulphate *N*/50;
Starch indicator 1%;
Potassium Iodide crystalline;
Bromine—acetic acid—potassium acetate mixture: 100 g potassium acetate dissolved in 1 l glacial acetic acid at 60° C. 0.4 ml bromine added on cooling.

Procedure

A suitable amount of the acid-extracted coal (treated as under "Removal of Interfering Mineral Matter") containing about 1.5 mg of oxygen is weighed out approximately in a previously weighed platinum boat using a weighing "pig". Since moisture will have been re-absorbed by the coal during storage and subsequent weighing, the boat containing the sample is placed in a heating mortar at a temperature of 105–110° C in a stream of pure nitrogen for 20 minutes (Fig. 3). The boat and contents are then allowed to cool in the nitrogen stream, and are transferred rapidly to the weighing "pig" and weighed accurately.

The temperatures of the various furnaces should be adjusted as follows:

Reaction furnace, *E*	900° C
Iodine pentoxide furnace, *J*	120° C
Sulphur compounds removal furnace, *G*	900° C
Oxygen stripping furnace, *B*	500° C approx.

With the nitrogen flow reversed through the apparatus (by manipulation of taps T_1, T_2 and T_3, Fig. 2) and adjusted to 25 ml/min, the boat containing the sample is transferred to the mouth of the reaction tube, and the glass-enclosed iron rod is placed in position behind it. The

nitrogen stream is returned to the normal direction (by closing tap T_3 and turning taps T_1 and T_2 to the appropriate positions) after five minutes. Meanwhile, the inside surface of the iodine absorption tube K is moistened with sodium hydroxide solution (20% w/v) by sucking the solution into the tube, allowing it to drain, then attaching the prepared tube to the exit end of the iodine pentoxide tube.

The nitrogen flowrate is reduced to 10 ml/min and the boat containing the sample positioned about 7 cm in front of the face of the reaction

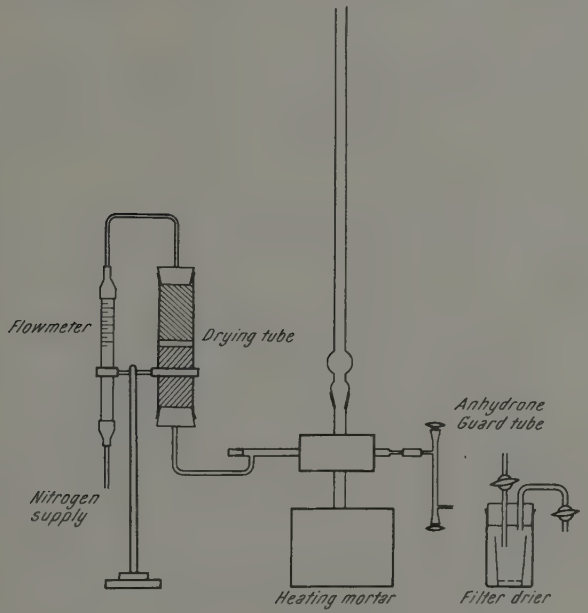


Fig. 3

furnace E. The iron rod "pusher" is then returned to the mouth of the reaction tube.

The Meker burner is now advanced by means of the automatic drive at the rate of 1 cm/min towards the boat until the sample begins to decompose, when the rate of advance is reduced to 0.5 cm/min and heating is continued up to the face of the furnace.

The apparatus is allowed to run under these conditions of nitrogen flow for a further 10 minutes. The iodine adsorption tube K is removed, and any undissolved iodine is taken up in a drop of the sodium hydroxide. The contents of the tube are rinsed into a 200-ml titration flask, and

10 ml of bromine-acetate mixture are added followed by sufficient formic acid (usually about 2 ml) to destroy the excess bromine.

It is convenient to test for bromine in solution by its bleaching action on methyl red indicator; the presence of a trace of bromine is sufficient to decolorise the indicator.

After the lapse of a four-minute period to allow for completion of the reaction, 2 ml of sulphuric acid (20% *v/v*) and 0.3 g potassium iodide are added and the solution made up to a volume af 100 ml. The resulting solution is then titrated with sodium thiosulphate (0.02 *N*) using starch indicator.

Under these conditions 1 mg oxygen is equivalent to 7.5 ml of the sodium thiosulphate titrant.

Calculation of Results

If W = weight of sample of acid extracted coal
T = titration in ml of 0.02 N sodium thiosulphate

$$F = \frac{\text{weight of air dried original coal sample}}{\text{weight of coal sample after acid extraction and drying}}$$

Table I. Typical Results

Sample	% Mineral Matter	By difference % Oxygen d. m. m. f.	Direct % Oxygen d. m. m. f.		
C 1	7.8	5.6	5.45	5.48	5.47
			5.55	5.54	5.41
C 2	8.2	6.8	6.97	7.06	7.22
			6.97	6.90	7.15
C 3	9.8	9.0	8.94	8.99	8.97
			9.16	8.84	
C 4	10.6	7.5	7.73	7.93	8.23
			7.81	7.85	7.84
A 1	12.4	2.4	2.53	2.43	2.45
			2.48	2.55	2.43
A 2	2.4	1.0	1.38	1.33	1.40
			1.37	1.28	1.33
A 3	3.7	4.0	4.03	3.91	4.06
			4.09	4.10	4.12
A 4	3.4	1.4	1.56	1.55	1.51
			1.58	1.62	

A = Percentage of ash in air dried original coal sample
M = Percentage of moisture in air dried original coal sample
$M.M.$ = Percentage of mineral matter in air dried original sample
S_{pyr} = Percentage of pyritic sulphur

Then:

$$\% \textit{ Organic oxygen} \text{ (air dried basis)} = \frac{T \cdot 100}{7.5 \cdot W \cdot F} - 0.115 \left(A - \frac{5}{4} S_{pyr}\right),$$

and for Anthracites:

$$\% \textit{ Organic oxygen} \text{ (air dried basis)} = \frac{T \cdot 100}{7.5 \cdot W \cdot F} - 0.098 \left(A - \frac{5}{4} S_{pyr}\right),$$

$$\% \textit{ Organic oxygen} \text{ (d. m. m. f. basis)} =$$

$$= \% \text{ Oxygen air dried} \cdot \frac{100}{100 - (M + M.M.)}.$$

Acknowledgement

The authors are indebted to the National Coal Board for permission to publish this work and wish to express their appreciation to the members of the staff of the National Coal Board, North Western Division, Central Laboratory, whose diligent work made this investigation successful.

Summary

A method is described for the determination of the organic oxygen content of coals.

Interfering mineral matter is removed by treatment with dilute hydrochloric acid under specified conditions, after which the resulting extracted sample is dried under controlled non-oxidising conditions.

From this prepared sample, a weighed portion is introduced into a specially designed apparatus in which it is pyrolysed under rigidly controlled conditions of heating in the presence of an inert carrier gas. The oxygenated products of pyrolysis are then, with the carrier gas, passed over a platinised carbon catalyst by means of which the oxygen compounds are reduced to carbon monoxide.

Finally, the carbon monoxide produced is allowed to react with heated iodine pentoxide, and the resulting iodine is determined by the Leipert titration procedure. The oxygen content of the original sample is calculated after certain corrections have been applied.

Zusammenfassung

Eine Methode zur Bestimmung des organisch gebundenen Sauerstoffs in Kohle wurde beschrieben.

Störendes anorganisches Material wird durch Behandlung mit verd. Salzsäure unter besonderen Bedingungen entfernt. Die extrahierte Probe wird dann unter Ausschluß oxydierender Einflüsse getrocknet.

Eine Einwaage davon wird in einer eigens dafür bestimmten Apparatur bei streng eingehaltener Temperatur in Gegenwart eines inerten Trägergases pyrolysiert. Die sauerstoffhältigen Pyrolyseprodukte gelangen mit dem Trägergas über platinierte Kohle, wo sie zu Kohlenmonoxyd reduziert werden. Dieses reagiert schließlich mit erhitztem Jodpentoxyd. Das freigesetzte Jod wird nach *Leipert* titriert. Bei Berechnung des Sauerstoffgehaltes der ursprünglichen Probe sind bestimmte Korrekturen anzubringen.

Résumé

On décrit une méthode de dosage de l'oxygène organique contenu dans les charbons.

On élimine la matière minérale gênante par traitement à l'acide chlorhydrique dilué dans des conditions données, après quoi l'on sèche l'échantillon extrait sous des conditions contrôlées non oxydantes.

On introduit un poids donné de cet échantillon dans un appareil construit spécialement dans lequel on le soumet à une pyrolyse sous des conditions strictement contrôlées de chauffage en présence d'un gaz inerte entraîneur. On fait alors passer les produits oxygénés de la pyrolyse, avec le gaz entraîneur, sur un catalyseur au charbon platinisé, grâce auquel les composés oxygénés sont réduits en oxyde de carbone.

Finalement, on fait réagir l'oxyde de carbone produit, avec l'anhydride iodique chauffé et l'on dose l'iode résultant suivant le procédé de titrage de *Leipert*. On calcule la teneur en oxygène de l'échantillon original après avoir appliqué certaines corrections.

References

[1] *M. Schütze*, Z. analyt. Chem. **118**, 245 (1939).
[2] *J. Unterzaucher*, Analyst **77**, 584 (1952).
[3] *I. J. Oita* and *H. S. Conway*, Analyt. Chemistry **26**, 600 (1954).
[4] *W. Radmacher* and *A. Hovarath*, Brennstoff-Chem. **40**, 97 (1959).
[5] *M. Bastick-Moreau*, Annales des mines **143**, (1) 3 (1954).
[6] *C. Georgiadis*, Chaleur et industrie **34**, 159 (1953).
[7] *A. F. Colsen*, Analyst **79**, 784 (1954).
[8] *A. O. Maylott* and *J. B. Lewis*, Analyt. Chemistry **22**, 1051 (1950).
[9] *F. H. Oliver*, Analyst **80**, 593 (1955).
[10] *J. E. Cunnah*, CO/P (53) 29, National Coal Board, Internal Report.
[11] *M. Bastick*, Bull. soc. chim. France, Mém. **1954**, M. 775.
[12] British Standard 1016 (1942 ed.). Standard Methods for the Analysis and Testing of Coal and Coke.
[13] *J. O'N. Millott*, Fuel **37**, 71 (1958).
[14] *W. Radmacher* and *P. Mohrhauer*, Brennstoff-Chem. **37**, 353 (1956).

Anstalt für Kernphysik und Anstalt für analytische Chemie der Pädagogischen Hochschule in Katowice, Polen

Eine neue Kernplattenmethode zur Bestimmung der Thoriumkonzentration in verschiedenen Stoffen

Von

Jerzy Benisz, Jan Koszelski und **Jerzy Stoch**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 1. Juni 1960)

Zur Feststellung des Gehaltes an Thorium und Uran im Gestein bzw. in chemischen Verbindungen oder in deren Mischungen ist eine Reihe von Methoden bekannt[2,3,6].

a) Bei der *Flächenschliffmethode* fertigt man eine exakte Schlifffläche des Gesteins an und legt sie auf die Emulsionsoberfläche einer Platte. Je nach der erwarteten Menge Thorium bzw. Uran im Gestein exponiert man entsprechend lange Zeit. Man berechnet dann die Zahl der α-Teilchenspuren, die pro Sekunde auf eine Flächeneinheit (1 cm^2) entfallen. Ist das spezifische Gewicht der Gesteinprobe sowie die Reichweite der α-Teilchen der radioaktiven Grundstoffamilie in der gegebenen Substanz wie auch die minimale Reichweite der α-Teilchen in der Luft bekannt, so ergibt sich daraus die Konzentration der radioaktiven Grundstoffamilie.

b) Bei der *Preßtablettenmethode* wird die Probe zu Körnchen von etwa 50 μ Durchmesser zerkleinert, gemischt und gepreßt. Die Tablette wird mit der Emulsion in Berührung gebracht und diese eine entsprechend lange Zeit bestrahlt.

c) Bei der *Staubmethode* wird die zu untersuchende Gesteinsprobe zu Staub zerrieben und ausreichend lange Zeit als dünne Schicht auf die Emulsion aufgebracht.

d) Aus der Gesteinprobe wird ein durchsichtiges, etwa 30 μ dickes Plättchen zurechtgeschliffen und für einige Zeit auf die Platte gelegt.

e) Nach der *Tropfenmethode* bringt man auf die Oberfläche der Emulsion einen Tropfen unbekannter Konzentration an Thorium oder einem anderen radioaktiven Element. Die Emulsion wird mit einer zweiten, nicht imprägnierten Platte bedeckt.

Alle erwähnten Methoden geben annähernd den Gehalt an radioaktiven Grundstoffen in dem Untersuchungsmaterial an.

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Bestimmungsmethode der Thoriumkonzentration in Verbindungen unter Anwendung von Kernemulsionen beschrieben. Es ist bekannt, daß aus den zwölf Zerfallsreaktionen der Thoriumreihe acht unter α-Emission verlaufen. Das sechste Zerfallsprodukt in der Thoriumreihe ist Thoron ($^{220}_{86}$Em) mit der Halbwertszeit 54,5 Sekunden. Es entsteht durch den Zerfall von ThX ($^{224}_{88}$Ra). Das Thoron emittiert ein α-Teilchen und geht in ThA ($^{216}_{84}$Po) über usw. Der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß ist der Zerfall des ThX zu Thoron. Sobald die Glieder der Zerfallsreihe im radioaktiven Gleichgewicht stehen, ist die Zahl der zerfallenden Thoronatome der Zahl der ThX-Atome gleich.

Eine analoge Abhängigkeit kann man bei den übrigen Umwandlungen der Thoriumreihe beobachten. Ist die Zahl der zerfallenen Thoronatome bekannt, so ist es möglich, die Zahl der Thoriumatome zu bestimmen, mithin also auch den Prozentgehalt des Thoriums in der gegebenen Substanz. Als Ergebnis des Atomzerfalls der Thoriumreihe treten von ThX beginnend auf der Platte zwei-, drei- und vierarmige Sternchen (α-Teilchenspuren) auf. Das Vorwiegen einer bestimmten Sternchenart ist von der Zeit der Bestrahlung der Emulsion abhängig. Nach ausreichend langer Zeit werden fast alle Thoronatome, die sich im gegebenen Moment in der Emulsion befinden, nach folgender Gleichung zerfallen:

$$N = N_0 \, e^{-\lambda T}, \qquad (1)$$

worin N die Zahl der Atome bezeichnet, die nach einer Zeit (T) dem Zerfall unterliegen; N_0 ist die Zahl der Atome bei $T = 0$ und λ die Zerfallskonstante.

Die Zahl der Thoriumatome findet man durch Zusammenzählen der zwei-, drei- und vierarmigen Sternchen nach einer ausreichend langen Zeit nach der Sättigung der Kernemulsion mit einer Thoriumlösung. Da Thoron ein Gas ist, ist es möglich, daß eine Anzahl Thoronatome nach außen diffundiert und die Emulsion verläßt. *Vigneron* und Mitarbeiter[7] geben an, daß eine merkbare Diffusion nach außen nicht beobachtet wurde. Die Möglichkeit einer solchen Diffusion wurde experimentell auf Kernemulsionsplatten Agfa K 2 geprüft. Sie wurden örtlich mit einer bekannten Masse schnell trocknender, 0,2%iger $ThCl_4 \cdot 4\,H_2O$-Lösung gesättigt. Nach dem Trocknen wurde auf die imprägnierte Emulsion eine zweite aufgelegt und 364,5 $\pm$ 0,1, 321 $\pm$ 0,1 bzw. 48,7 $\pm$ 0,1 Stunden belassen, worauf die Platte entwickelt wurde. In der oberen Emulsionsschicht wurde eine gewisse Zahl von Thoriumsternchen „über dem Untergrund" festgestellt. Das Thoron konnte also in die zweite Platte durch Diffusion eindringen oder auch durch Diffusion und Zerfall des ThX.

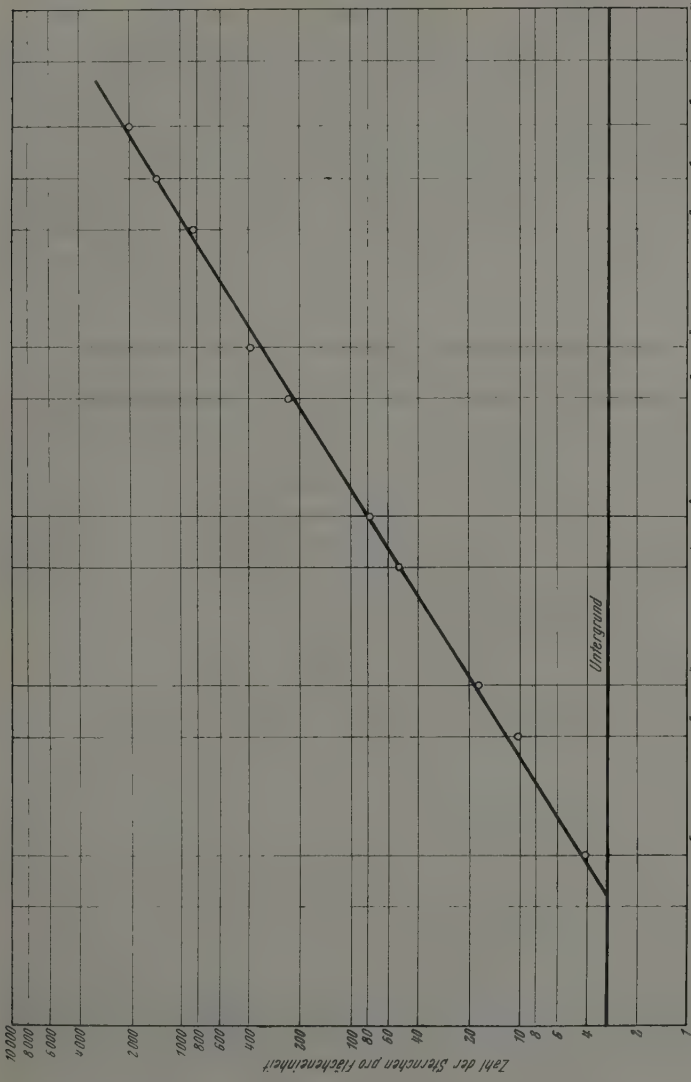


Abb. 1. Zusammenhang zwischen der Zahl der Sternchen pro Flächeneinheit und der Konzentration

Mit Rücksicht auf die kleine Zahl der Sternchen „über dem Untergrund" und auf das merkliche Überwiegen dreiarmiger Sternchen (die aller Wahrscheinlichkeit nach vom Thoron stammen), bleibt der Einfluß

des ThX außer Betracht. Als Maß der Thorondiffusion aus der Emulsion ergaben sich 0,0074 ± 0,0002 Sternchen pro Stunde und mg 0,2%iger $ThCl_4 \cdot 4\,H_2O$-Lösung.

Dieses Resultat bestätigt die Ergebnisse *Vignerons* in bezug auf die Thorondiffusion aus der Emulsion. Man kann nachweisen, daß das Ausmaß der Thorondiffusion innerhalb der Emulsion im Verhältnis zur Diffusion durch die Oberfläche nicht in Betracht gezogen werden muß. Folglich ist — wie sich aus den vorhergehenden Erwägungen ergibt — die Sternchenzahl, die auf eine Flächeneinheit entfällt, eine Funktion der Konzentration. Benutzt man eine Lösung bekannter Konzentration, so kann man ein Diagramm der Abhängigkeit der Sternchenzahl „über dem Untergrund" von der Konzentration anfertigen. Diese Abhängigkeit illustriert die Abb. 1.

Die zu der Abszisse parallele Horizontallinie entspricht dem „Untergrund", das heißt der auf eine Flächeneinheit entfallenden Sternchenzahl für eine nicht imprägnierte Platte. Kennt man die Sternchenzahl „über dem Untergrund" einer zu prüfenden Probe, so kann man deren Gehalt an radioaktiver Substanz aus dem Diagramm ablesen. Diese Methode ist auch bei der Bestimmung der radioaktiven Stoffe in Mineralien erfolgreich. Man muß die Mineralprobe auflösen und in dieser Form in die Emulsion einführen. Aus dem Diagramm (Abb. 1) ergibt sich, daß diese Methode eine Konzentrationsbestimmung bis zu 10^{-6}% Th erlaubt und daher eines der empfindlichsten Verfahren ist[4].

Experimentelles

Für die Messungen wurden Kernemulsionsplatten Agfa K-2 von 100 μ Dicke angewandt. Diese wurden mit Thoriumchloridlösung gesättigt. Lösungen niedrigerer Konzentrationen wurden durch Verdünnen der 0,2%igen Stammlösung hergestellt. Die gesättigten Platten wurden nach 6 Tagen entwickelt. Die chemische Analyse der Stammlösung wurde unter gleichzeitiger Anwendung der Jodat- und der Oxalatmethode ausgeführt[5] mit der Endbestimmung des Thoriums als ThO_2. Es wurden 1,11705 g Th/l gefunden. Die Messungen wurden bei folgenden Vergrößerungen durchgeführt: Objektive: a) 110×; b) 90×; Okular 15×. Die Berechnung der Sternchenzahl erfolgte mit Hilfe der statistischen Methode. Zu diesem Zweck teilten wir die Oberfläche der Platte in Streifen (das heißt die Breite der Platte × Durchmesser des Blickfeldes) und zählten die Sternchen im jeweiligen Streifen. Zum Zusammenzählen wurden die Streifen nach einem bestimmten Schema ausgewählt (z. B. jeder dritte). Der Gesamtfehler der Methode wurde mit Berücksichtigung des Berechnungsfehlers der Sternchenzahl und des Meßfehlers der Dimension des Streifens berechnet. Er liegt bei Konzentrationen zwischen 10^{-2} und 10^{-6} zwischen 0,2% und 50%.

Diskussion

Die vorgeschlagene Methode kann man auch zur Bestimmung des Radiums bzw. des Urans anwenden. Die Methode ermöglicht es, die obere Erfassungsgrenze der Elemente zu erreichen. Ihre Genauigkeit übertrifft alle bisher bekannten Bestimmungsmethoden für Thorium bzw. Uran bei Anwendung von Kernemulsionsplatten ebenso wie die chemischen Methoden. Bei den bisherigen Verfahren ist der Fehler dadurch verursacht, daß man eine gewisse Zahl der Teilchenspuren übersehen kann. Weiters kann der Fehler durch eine ungenaue Messung der Länge und durch Nichtregistrieren der Teilchenspuren innerhalb der Emulsion infolge Absorption der Probe in den äußeren Schichten entstehen. Die obere Erfassungsgrenze der vorgeschlagenen Methode kann man bei Anwendung frischer Platten, die vorher in Trockeneis aufbewahrt waren[1], sowie durch Verlängerung der Exposition noch erhöhen.

Orientierende Angaben kann man dadurch erlangen, daß man bei niedrigen Konzentrationen (bis 10^{-3}%) wenigstens 10 Streifen, bei höheren Konzentrationen drei Streifen in verschiedenen Teilen der Platte überprüft.

Der Fehler, der mit dem Verlust einer gewissen Zahl von Sternchen verknüpft ist, ist indirekt proportional der angewandten Vergrößerung. Die Messungen können schnell ausgeführt werden und können von Arbeitskräften ohne besondere Qualifikation durchgeführt werden.

Zusammenfassung

Es wurde eine neue Thoriumbestimmungsmethode mit Hilfe von Kernemulsionsplatten beschrieben. Die zu prüfende Lösung wird in die Emulsion eingeführt und die Zahl der zwei-, drei- und vierarmigen Sternchen bestimmt. Aus dem Diagramm, das die Abhängigkeit der Sternchenzahl pro Flächeneinheit von der Konzentration wiedergibt, liest man den gesuchten Wert ab. Die Methode erlaubt eine Konzentrationsbestimmung bis zu 10^{-6}% Thorium.

Summary

A new method of determining thorium is given employing the use of nuclear emulsion plates. The solution to be studied is added to the emulsion and the number of two-, three- and four-armed stars is determined. The desired value is read from the diagram, which shows the dependence of the number of stars per unit area on the concentration. As little as 10^{-6}% thorium concentration can be measured by this procedure.

Résumé

On décrit une nouvelle méthode de dosage du thorium à l'aide de plaques à émulsions nucléaires. La solution à étudier est introduite dans l'émulsion et l'on détermine le nombre de petites étoiles à deux, trois et quatre branches.

On déduit la valeur cherchée du diagramme qui donne le nombre d'étoiles par unité de surface en fonction de la concentration. La méthode permet de déterminer la concentration jusqu'à 10^{-6}% de thorium.

Literatur

[1] *A. Beiser*, Rev. Mod. Physics **4**, 273 (1952).
[2] *R. Coppens* und *G. Vernois*, C. r. acad. sci., Paris **234**, 1974 (1952).
[3] *I. Curie*, J. physique Radium **7**, 313 (1946).
[4] *J. Mińczewski*, Chemia Analityczna **3**, 193 (1958).
[5] *C. J. Rodden*, Analytical Chemistry of the Manhattan Project. New York: 1950.
[6] *S. M. Tamburino* und *A. Stella*, Nuovo Cimento **9**, 253 (1952).
[7] *L. Vigneron*, *R. Chastel* und *J. Genin*, J. physique Radium **14**, 28 (1953).

Aus dem Institut für analytische Chemie der Chemisch-Technologischen Hochschule Pardubice, ČSR

Papierchromatographische Trennung und Identifizierung der Fettsäuren C_4 bis C_{14} als 2,4-Dinitrobenzylester. II

Von

Jaroslav Churáček

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 1. Juni 1960)

Zur papierchromatographischen Trennung und Identifizierung sowohl der niederen (C_1 bis C_8) wie der höheren Fettsäuren (C_{12} und darüber) sind verschiedene Methoden bekannt, doch keine davon eignet sich für mittlere Fettsäuren (C_4 bis C_{14}). In einer früheren Mitteilung[1] beschrieben wir ein Verfahren zur qualitativen chromatographischen Analyse von Gemischen niederer Fettsäuren (C_1 bis C_6), für das wir ein neues Reagens, das 2,4-Dinitrobenzylbromid, verwendeten. Dieses Verfahren erwies sich als zuverlässig und einfach. Wegen der großen Empfindlichkeit des Nachweises getrennter Carbonsäure-2,4-Dinitrobenzylester bietet es den Vorteil, für Mikrogramm-Mengen verwendbar zu sein. Jedoch ist das benutzte Lösungsmittelsystem (25% alkoholische Formamidlösung/Cyklohexan : Benzol 25 : 1) für die Trennung von Estern höherer Säuren (C_7 und darüber) ungeeignet, weil diese mit der Front der beweglichen Phase wandern. Ich untersuchte deshalb die Trennungsmöglichkeiten dieser mittleren Fettsäureester durch Änderung der Zusammensetzung der stationären wie auch der beweglichen Phase. Das Lösungsmittelsystem Formamid/Cyklohexan : Benzol 25 : 1 war unbrauchbar, auch wenn das Papier mit konzentrierterer Formamidlösung imprägniert wurde. Ich versuchte daher anstatt des Formamids Dimethylformamid als weniger polare, stationäre Phase. Zunächst wurde das Papier mit 50%iger, später mit 70%iger alkoholischer Dimethylformamidlösung getränkt. Im Lösungsmittelsystem 50%iges Dimethylformamid/Cyklohexan fand eine gute Trennung der 2,4-Dinitrobenzylester der Fettsäuren C_3 bis C_8 statt; Ester aller höheren Säuren wanderten mit der Front. Nach der Erhöhung

der Dimethylformamidkonzentration auf 70% wurde eine befriedigende Trennung der Ester der Säuren C_4 bis C_{12} erreicht. Die Esterflecke der Säuren C_{12} und C_{14} waren unscharf begrenzt und etwa dreimal größer als die übrigen. Der 2,4-Dinitrobenzylester der Säure C_{14} wanderte in diesem Lösungsmittelsystem fast mit der Front. Um die R_f-Werte der letztgenannten Fettsäureester zu erniedrigen, wurde der beweglichen Phase (Cyklohexan) etwas Petroleum zugemischt. Die stationäre Phase blieb unverändert (70%iges Dimethylformamid). Bei der Zusammensetzung der beweglichen Phase Cyklohexan : Petroleum 10 : 1 hatten alle Ester wesentlich niedrigere R_f-Werte, so daß der R_f-Wert des C_{12}-Säureesters 0,6 betrug und niedrigere Fettsäureester ungetrennt blieben. Am besten bewährte sich das Verhältnis Cyklohexan : Petroleum 35 : 1, bei dem sich die R_f-Werte der 2,4-Dinitrobenzylester sämtlicher Fettsäuren von C_4 bis C_{14} in annehmbaren Grenzen bewegten.

Experimenteller Teil

Fettsäuren

Alle untersuchten Fettsäuren waren reine Handelspräparate. Die Natriumsalze wurden durch Neutralisation alkoholischer Fettsäurelösungen mit Natronlauge und Eindampfen zur Trockne hergestellt.

Reagenzien

2,4-Dinitrobenzylbromid (siehe [1]).

Ternäres Gemisch von Benzol, Äthanol und Wasser für die Herstellung der 2,4-Dinitrobenzylester (siehe [1]).

Lösungsmittel für die Chromatographie: Dimethylformamid, 70%ige Lösung in 95%igem Äthanol. Gemisch von Cyklohexan und Petroleum (Fraktion 190° bis 220° C) im Verhältnis 35 : 1.

Acetonische Natriumäthoxydlösung als Sprühreagens.

Whatman-Papier Nr. 1.

Arbeitsgang

Herstellung der 2,4-Dinitrobenzylester

Man bringt in ein Mikroreagensglas $5 \cdot 10^{-4}$ Mole eines Gemisches der Natriumsalze von Fettsäuren (auf das Natriumsalz der Caprylsäure vom Mol.-Gew. 166 umgerechnet) und $4 \cdot 10^{-4}$ Mole 2,4-Dinitrobenzylbromid und löst in 2 ml des ternären Lösungsmittelgemisches unter Erwärmen auf. Man erhitzt das zugeschmolzene Reagensglas 1 Stunde im kochenden Wasserbad. Die Ampulle wird abgekühlt und geöffnet. Man trägt 2 bis 6 μl des Reaktionsgemisches ohne weitere Behandlung auf den Startpunkt des Chromatographierpapiers.

Chromatographie

Man tränkt das chromatographische Papier, indem man es durch eine in einer Schale befindliche 70%ige alkoholische Dimethylformamidlösung zieht. Nach 10 Minuten, nachdem die überschüssige Lösung abgetropft und das Papier oberflächlich getrocknet ist, trägt man das zu untersuchende Estergemisch und gleichzeitig die Testsubstanzen auf die Startlinie auf. Nach weiteren 5 Minuten wird das Papier in die Glocke gehängt und dort 30 Minuten belassen, um die Sättigung der Atmosphäre mit den Lösungsmitteldämpfen sicherzustellen. Beide Lösungsmittel (Dimethylformamid und das Gemisch von Cyklohexan und Petroleum) befinden sich in flachen Schalen am Boden der chromatographischen Kammer. Dann läßt man die bewegliche Phase in die Rinne zufließen und das Chromatogramm absteigend entwickeln (2,5 bis 3,5 Stunden, je nach der Länge des Papiers und der Anzahl anwesender Säuren). Nach der Entwicklung wird das Chromatogramm herausgenommen, getrocknet und mit dem Nachweisreagens besprüht.

Ergebnisse und Diskussion

Im Lösungsmittelsystem 70% Dimethylformamid/Cyklohexan : Petroleum 35 : 1 gelang es, die 2,4-Dinitrobenzylester aller Fettsäuren von C_4 bis C_{14} mit Erfolg papierchromatographisch zu trennen. Die R_f-Werte lagen zwischen 0,20 bis 0,75 (Abb. 1, Tabelle 1). Für eine gute Trennung sind einige Bedingungen von entscheidender Bedeutung. Vor allem ist eine vollkommene Sättigung der Atmosphäre in der chromatographischen Kammer mit den Dämpfen des stationären und des beweglichen Lösungsmittels wichtig. Dies dauert bei 23° C etwa 30 Minuten. Ebenso notwendig ist das vorgeschriebene Zeitintervall zwischen der Imprägnierung des chromatographischen Papiers und dem Aufhängen des Chromatogrammes in der Glocke, denn es liegt viel an der Menge des Dimethylformamids im Papier. In dieser Zwischenzeit (20 Minuten) muß das Estergemisch auf das Papier aufgetragen werden.

Tabelle 1. R_f- und R_M-Werte der Fettsäure-2,4-dinitrobenzylester Papier: Whatman Nr. 1, mit 70%igem Dimethylformamid getränkt; bewegliche Phase: Cyklohexan + Petroleum (35 : 1); t = 23° C

Carbonsäure-2,4-dinitrobenzylester	R_f	R_M	Carbonsäure-2,4-dinitrobenzylester	R_f	R_M
Buttersäure	0,22	0,550	Caprinsäure	0,56	— 0,102
Valeriansäure	0,28	0,409	Laurinsäure	0,66	— 0,284
Capronsäure	0,35	0,299	Myristinsäure	0,74	— 0,456
Caprylsäure	0,45	0,086	2,4-Dinitrobenzyl-		
Pelargonsäure	0,51	— 0,018	bromid	0,08	

Falls sich das Dimethylformamid aus dem Papier teilweise verflüchtigt, ist die Trennung der höchsten Säureester (C_{10} und C_{14}) unscharf, weil diese durch das unpolare Lösungsmittel zu leicht eluiert werden. Die Flecke sind gestreckt und verbreitert mit verwischten Rändern. Der Nachweis geringer Substanzmengen auf einer ziemlich großen Fläche ist dann natürlich schwierig.

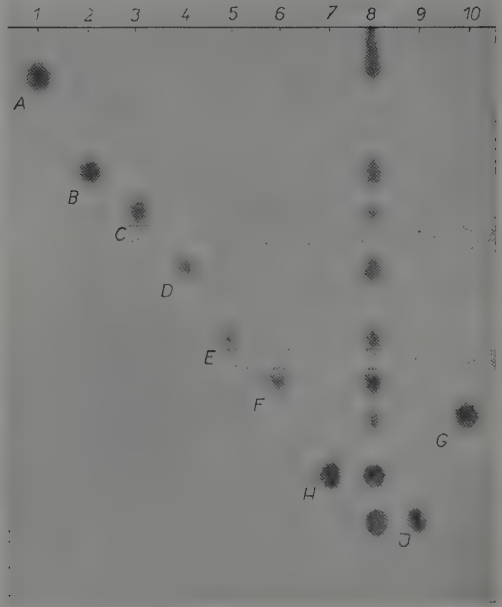


Abb. 1. Chromatogramm der Fettsäure-2,4-dinitrobenzylester. Papier: Whatman Nr. 1, mit 70%igem Dimethylformamid getränkt; bewegliche Phase: Cyklohexan + Petroleum (35 : 1); $t = 23°$ C. *2* bis *7*, *9* und *10* einzelne Fettsäure-2,4-dinitrobenzylester, *8* Gemisch von Fettsäure-2,4-dinitrobenzylestern der n-Reihe, *1* (*A*) 2,4-Dinitrobenzylbromid, *B* Buttersäure-, *C* Valeriansäure-, *D* Capronsäure-, *E* Caprylsäure-, *F* Pelargonsäure-, *G* Caprinsäure-, *H* Laurinsäure-, *I* Myristinsäure-2,4-dinitrobenzylester

Die Temperatur ist ein weiterer wichtiger Faktor für die gute Trennung der Ester. Sie soll 23° C nicht überschreiten.

Herrn Professor Dr. Ing. *M. Jureček*, D. Sc., danke ich für anregende Diskussionen.

Zusammenfassung

Es wurde eine Mikromethode zur Trennung und Identifizierung der Fettsäuren C_4 bis C_{14} ausgearbeitet. Das Verfahren besteht in der Über-

führung der Natriumsalze dieser Fettsäuren mit 2,4-Dinitrobenzylbromid in 2,4-Dinitrobenzylester und deren papierchromatographischer Trennung und Identifizierung mittels Testsubstanzen. Als stationäre Phase wurde Dimethylformamid, als mobile Phase ein Gemisch von Cyklohexan und Petroleum verwendet. Die getrennten Ester wurden mit acetonischer Natriumäthylatlösung nachgewiesen.

Summary

A micro method has been worked out for the separation and identification of the fatty acids C_4 to C_{14}. The procedure consists in the conversion of the sodium salts of these fatty acids by means of 2,4-dinitrobenzyl bromide into 2,4-dinitrobenzyl esters, and their chromatographic separation and identification by means of test substances. Dimethylformamide served as the stationary phase, and the mobile phase consisted of a mixture of cyclohexane and petroleum. After separation, the esters were detected by means of acetonic sodium ethylate solution.

Résumé

On a mis au point une microméthode pour la séparation et l'identification des acides gras de C_4 à C_{14}. Le procédé repose sur le passage des sels de sodium de ces acides gras, en esters dinitro-2,4 benzyliques à l'aide du bromure de dinitro-2,4 benzyle, séparation chromatographique sur papier de ces esters et identification au moyen de témoins. Comme phase stationnaire, on a employé le diméthylformamide, et comme phase mobile un mélange de cyclohexane et de pétrole. Une fois séparés, on a recherché les esters avec une solution d'éthylate de sodium acétonique.

Literatur

[1] *M. Jureček, J. Churáček* und *V. Červinka*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 102.

The Weizmann Institute of Science, Mikroanalytisches Laboratorium
Rehovoth, Israel

Maßanalytische Bestimmung von Phosphor in organischen Substanzen

Von

E. Meier

(Eingegangen am 2. Juni 1960)

Die ursprünglich von *Schöniger*[1] vorgeschlagene Methode zur Verbrennung organischer Substanzen im mit Sauerstoff gefüllten Kolben wurde auch für die Bestimmung des Phosphors angewandt, wobei die entstehende Phosphorsäure gravimetrisch oder kolorimetrisch bestimmt wird.

In der vorliegenden Arbeit wird die Titration der Phosphorsäure mit einer Bleilösung unter Verwendung von Erio T als Indikator beschrieben. Eventuell anwesender Schwefel bzw. Sulfat wird mit Bariumperchlorat gegen Thorin als Indikator titriert[2].

Störungen durch kleine Mengen Sulfat respektive Phosphat konnten bei den Titrationen nicht festgestellt werden, doch wird die Schwefelbestimmung bei zu hoher Phosphatkonzentration ungenau.

Reagenzien für die P-Bestimmung:

$Pb(NO_3)$-Lösung, 0,01-m, eventuell 0,002-m;
KH_2PO_4-Lösung, 0,01-m;
Wasserstoffperoxyd p. a., 30%ig;
Ammoniaklösung, 1 : 10;
Salpetersäure, 1 : 20;
Phenolphthalein, 1%ige alkoholische Lösung;
Eriochromschwarz T (0,2 g Erio T + 5 ml Äthanol + 15 ml Triäthanolamin[3]).

Reagenzien für die S-Bestimmung:

$Ba(ClO_4)_2$, 0,02-n in Isopropylalkohol;
Thorin, 0,2%ige wäßrige Lösung[2];

Methylenblau, 0,015%ige wäßrige Lösung;
Isopropylalkohol.

Ausführung der Analyse: 2 bis 6 mg Substanz werden im Platinschiffchen eingewogen, auf das zugeschnittene Filterpapier gebracht und nach der bekannten Methode im 300-ml-Schöniger-Kolben verbrannt. Die Absorptionslösung besteht aus 20 ml Wasser und 1 ml Wasserstoffperoxyd. Nachdem man den Kolben einige Male gut geschüttelt hat, öffnet man nach 20 Minuten, spült Schliffstopfen und Platindraht gut ab und kocht nach Zugabe einer Glasperle zirka 30 Minuten. Wählt man die Kochzeit zu kurz, so treten Störungen bei der nachfolgenden Titration auf, da der Indikator vom Perhydrol zersetzt wird. Das Volumen der Lösung soll während des Kochens nie weniger als 20 ml betragen.

Tabelle 1. Titrationsergebnisse bei Testlösungen

0,01-m KH_2PO_4 ml	0,01-n H_2SO_4 ml	0,01-m $Pb(NO_3)_2$ ml	0,02-n $Ba(ClO_4)_2$ ml
0,5	—	0,90	—
1,0	—	1,80	—
1,5	—	2,68	—
—	5,0	0,05	—
0,5	5,0	0,89	
1,0	5,0	1,78	—
1,5	5,0	2,68	—
	5,0	—	2,50
3,0	5,0	—	2,48 2,50 2,51

Ist die Lösung abgekühlt, so verdünnt man mit Wasser auf etwa 60 ml. Nach Zugabe eines Tropfens Phenolphthalein neutralisiert man mit Ammoniak (1 : 10) bis zur schwachen Rotfärbung, die man mit 1 Tropfen Salpetersäure (1 : 20) wieder zum Verschwinden bringt. $p_H = 7$ muß eingehalten werden, da sonst bei der Zugabe des Indikators statt einer tiefblauen eine rotblaue Färbung entsteht. Man setzt nun 1 bis 2 Tropfen Erio T zu und titriert mit der Bleilösung bis zum Umschlag auf rot (magnetische Rührung). Der Farbumschlag läßt sich besser erkennen, wenn man einen Überschuß an Bleilösung zufügt und anschließend mit Phosphatlösung zurücktitriert. Die eventuell vorübergehend auftretende, schwache Rotfärbung bei den ersten Tropfen Bleilösung soll nicht als Endpunkt angenommen werden.

Enthält die Substanz Schwefel, so wird die Absorptionslösung in einem Meßkolben auf 50 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung pipettiert man 20 bis 30 ml in einen 150-ml-Erlenmeyerkolben, gibt 60 bis 80 ml

Isopropylalkohol zu und titriert gegen ein Gemisch von 3 Tropfen Thorin und 3 Tropfen Methylenblau mit Bariumperchlorat. Die Phosphattitration wird dann im Meßkolben ausgeführt.

Tabelle 2. Beleganalysen

mg Triphenylphosphin	ml 0,01-m $Pb(NO_3)_2$	% P	
		gef.	ber.
3,159	1,76	11,5	11,8
4,797	2,79	12,0	
mg Adenosin-5-Phosphorsäure · $2\,H_2O$			
3,845	1,48	8,0	8,1
2,662	1,02	7,9	

Versuche haben ergeben, daß die Phosphorwerte bei dieser Verbrennungsart im allgemeinen 3 bis 5% zu tief liegen; daher ist die Verwendung eines Korrekturfaktors berechtigt.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen beschrieben, bei der die beim Aufschluß entstehende Phosphorsäure mit einer Bleilösung titriert wird.

Summary

A method is described for the titrimetric determination of phosphorus in organic substances, in which the phosphoric acid produced in the decomposition is titrated with a lead solution.

Résumé

On décrit une méthode pour le dosage volumétrique du phosphore dans les substances organiques, d'après laquelle l'acide phosphorique engendré par l'attaque est titré avec une solution d'un sel de plomb.

Literatur

[1] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 123.
[2] *J. S. Fritz* und *S. S. Yamamura*, Analyt. Chemistry **27**, 1461 (1955).
[3] *G. Schwarzenbach*, Die komplexometrische Titration, 2. Aufl. Stuttgart: Enke. 1956.

From the Microanalytical Laboratory, Department of Organic Chemistry, The University, Liverpool, England

Potentiometric Finish in the Schöniger Halogen Method

By

D. G. Newman and C. Tomlinson

With 1 Figure

(Received June 9, 1960)

Introduction

Since the popularisation of the oxygen flask halogen microdetermination[1], several finishes have been reported. After suitable modifications to the method and apparatus, a potentiometric ending has proved very simple and reliable in routine determinations. It has been applied only to the chloride and bromide determinations, as the published method for iodine[1] is very satisfactory.

Modifications

In order to avoid transference losses, the flask was modified as shown in the figure. A 50-ml volume of liquid thus provided sufficient depth for electrode insertion and magnetic stirring.

Several workers have found that the platinum-glass seal often breaks after several determinations. By using a tungsten-glass seal (*W*) as shown the stopper lifetime increased several fold.

Because of the danger of contamination of the filter paper with chloride from the fingers during rolling, small rubber finger covers were necessary. A small chloride blank from the filter paper itself still persisted however.

Incomplete destruction of the Perhydrol, and high salt concentrations in the absorbing liquid lead to indeterminate potentiometric titrations. The former was avoided by addition of 50% platinum/asbestos while boiling, the latter, which affects mainly the chloride titration[2], by using *N*/100 not 2 *N* NaOH.

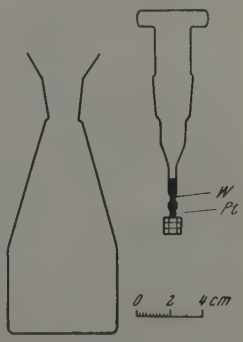


Abb. 1

Procedure

Chloride: The sample is weighed, rolled and burnt as in the procedure described by *Schöniger*[1] but observing the above precautions. After 15 minutes shaking and standing, approx. 1 mg 50% Pt/asbestos is added to the flask and the liquid is boiled for 2 minutes. Acidification follows with 9 N H_2SO_4 (2 drops) against *p*-bromothymol blue as indicator. After 5 minutes boiling, the liquid is cooled and an equal volume of ethanol is added. (Total volume approx. 50 ml.) Titration against $N/100$ $AgNO_3$ in the same flask follows, employing magnetic stirring, and silver and saturated Hg_2SO_4 electrodes (cf. [2]).

Bromide: The sample is weighed, rolled and burnt as in the procedure described by *Schöniger*[1]. After the destruction of the Perhydrol, the liquid is acidified as above while cooling in ice. Half the volume of ethanol is added (more alcohol would cause Na_2SO_4 precipitation) and the solution is titrated.

Results

These procedures have proved very satisfactory in routine halogen determinations for nearly two years. The analyses of standard compounds by five technicians over this period are shown in the Table.

Table I

Substance	% Halogen	Number of Analyses	Mean % Halogen	Standard Deviation
p-Chloracetanilide	20.91	18	20.94	0.19
p-Chlorbenzoic acid ...	22.65	18	22.70	0.21
p-Bromacetanilide	37.33	12	37.31	0.34
p-Brombenzoic acid...	39.75	10	39.76	0.14

Summary

Modifications for a potentiometric finish to the oxygen flask halogen method are given. Results show its reliability for routine determinations.

Zusammenfassung

Die potentiometrische Endbestimmung der Halogene nach der Flaschenmethode von *Schöniger* wird beschrieben. Die Ergebnisse zeigen die Anwendbarkeit für Routineanalysen.

Résumé

On apporte des modifications à la méthode de dosage des halogènes par la fiole à oxygène, pour terminer potentiométriquement. Les résultats montrent que l'on peut l'appliquer aux dosages en série.

Literature

[1] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 123; **1956**, 869.
[2] *A. S. Inglis*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 934; **1956**, 1488.

Chemistry Department, Faculty of Science, Alexandria University, U. A. R.

A New Method for the Isolation and Estimation of Furan-2,5-Dicarboxylic Acid in Human Urine

By

Mrs. Samiha M. Abdel Wahhab

(Received June 9, 1960)

Furan-2,5-dicarboxylic acid (F. D. A.) was isolated from human urine and estimated according to a method established by *Flaschenträger* and coworkers[1,2]. This method was afterwards improved by *Flaschenträger* and *Abdel Wahhab*[3]. The procedure adopted included several steps among which the following are of special interest:

(a) The urine specimen—(3–5 days) made acid to Congo Red by the addition of 20% hydrochloric acid—was concentrated under reduced pressure to one-tenth of its volume at 70–80° C. This needs a period of 10–15 hours.

(b) The urine concentrate was extracted with ether for 45 hours and the ethereal extract was heated at 135°–140° C for $1^1/_2$–2 hours with 50% sulphuric acid in order to decompose hippuric acid into benzoic acid.

(c) Benzoic acid was removed by steam distillation using superheated steam at 140°–160° C.

It is also of interest to notice that when the whole procedure was adopted to investigate the effect of ingestion of inositol or calcium gluconate on F. D. A.-output in human urine, a remarkable increase amounting to 3 and 3–4 folds[4] was noticed respectively.

Now the question arises whether this increase is due to the transformation of the ingested substances into F. D. A. *in vivo*, or is a result of the procedure of isolation which includes, as stated previously, three steps of prolonged heating with acids, thus acting on part of the ingested substances or derivatives excreted in urine. At this stage another doubt arises from the possibility that such a procedure may be the cause of the formation of F. D. A. in urine from its normal constituents, taking into consideration the following experimental facts:

1. 9% of ingested inositol was regained from urine (*Anderson* and *Bosworth*[5]); a minimum of 7% was converted into glucose (*Stetten* and *Stetten*[6]).

2. *Schott*[7], *Meyer*[8], *Paderi*[9], *Stetten* and *Stetten*[10] proved that gluconates could be transformed in the organism into gluconic acid, glucose and saccharic acid.

3. *Kiermayer*[11] and *Fischer*[12] found that hexoses and hexonic acids are easily transformed *in vitro* into 5-hydroxymethyl pyromucic acid. *Ekenstein* and *Blanksma*[13] demonstrated the transformation of this latter acid to F. D. A.

In the present work, all such doubts were clarified by devising a new method for the isolation and estimation of F. D. A. which does not only reduce efficiently the time but also avoids the use of acids, both during the concentration of urine, and for the removal of hippuric acid. In this method, advantage was taken of the difference between the sublimation temperature ranges of hippuric acid (80–105° C) and F. D. A. (125–170° C) at 0.001 mm/Hg as found by *Flaschenträger* and *Abdel Wahhab*[14]. A sublimation process instead of steps (b) and (c) —mentioned above— was used for the quantitative separation of F. D. A.

Moreover, it is proved by metabolic experiments, adopting the new procedure, that the increase of the F. D. A. output due to ingestion of inositol and calcium gluconate is due to the transformation of such substances into F. D. A. only *in vivo*.

Experimental

a) Procedure

A one-day specimen of urine was collected and filtered through a double filter paper (Whatman No. 1). It was concentrated to $^1/_{10}$ of its original volume under reduced pressure without acidification, and kept in the refrigerator. This was repeated till a 4-days concentrate of urine was obtained. To the cooled urine concentrate, 20% hydrochloric acid was added till it became acid to Congo Red paper. The acidified preparation was then extracted on the liquid extraction apparatus (*Flaschenträger* and *Abdel Wahhab*[3]) for 45 hours. The urine extract, after distilling off the ether, was directly treated with 100 ml of a cold saturated solution of sodium bicarbonate. A brownish semi-solid material remained undissolved, and solidified on cooling. It was removed by filtration on the nail-filter[15] and was washed 3 times with 5 ml of cold sodium bicarbonate solution. The filtrate was acidified with 2-*N* hydrochloric acid, boiled with a little charcoal and filtered while hot on the nail-filter. The pale yellow filtrate was extracted with ether for 3 hours. The ethereal extract, after distilling off the ether, was a yellowish brown

semi-solid. It was dissolved in about 20 ml of 50% acetic acid, filtered hot on nail-filter and washed 3 times with about 2 ml of hot 50% acetic acid. The filtrate was evaporated on the water bath under reduced pressure to a volume of about 10 ml, and was kept in the refrigerator, for two days. The yellowish crystals which separated were filtered off and washed with a little ice-cold water. The mother liquor was concentrated under reduced pressure to a volume of about 3 ml, kept in the refrigerator for one day more and the crystals which separated were filtered off, washed with a little ice-cold water, and added to the first crop. The whole material was dried at 100° C under vacuum (0.01 mm Hg) to constant weight. The crystals were fractionally sublimed (*Flaschenträger* and *Abdel Wahhab*[14]), the temperature being kept at 100–105° C and 0.001 mm Hg until no more hippuric acid sublimed. The temperature was then raised to 125–170° C at the same pressure until no more F. D. A. sublimed. In this way pure F. D. A. was obtained, weighed, and identified by determining its equivalent weight and by the microscopic examination of the crystal structure in comparison with an authentic sample of F. D. A.[16].

b) Recovery Experiments from Urine

A measured volume of urine was collected and divided into two halves. 1. The first half was treated according to the previous procedure and the amount of pure F. D. A. isolated was estimated. 2. To the other half, an accurately weighed amount of pure F. D. A. was added, the urine was subjected to the same procedure, and the amount of recovered F. D. A. was estimated. The percentage recovery of F. D. A. was then calculated. The results are shown in Table I.

Table I. Percentage recovery of F. D. A. from urine

mg F. D. A. added	mg F. D. A. recovered	Equivalent Wt. of recovered F. D. A.	Equivalent Wt. calculated for F. D. A.	Percentage recovery
20.4	18.5	78.4		91
32.6	30.2	77.86	78.04	93
18.6	17.2	78.21		92.5
				Mean 92.16

c) Isolation and Estimation of F. D. A. in Human Urine

This new procedure for the isolation and estimation of F. D. A. in human urine was applied to the urine of normal adults of different ages and opposite sexes. The results are seen in Table II.

The mean value of these five determinations was 4.7 mg/day, which is slightly higher than all the results previously recorded[1–3].

Table II. Daily excretion of F. D. A. in adult's urine

Case	Sex	Age	Time (days)	Amount of urine (litres)	Weight of raw crystals (mg)	Weight of pure F. D. A. (mg)	Amount of F. D. A. (mg/day)
1	♀	34	3	3.346	16.7	13.7	4.6
2	♀	34	4	4.320	21.3	15.6	3.9
3	♂	40	3	3.190	23.6	15.8	5.3
4	♂	39	3	3.825	15.9	11.2	3.7
5	♂	39	3	3.640	27.1	17.9	6.0
						Mean value	4.7

Effect of Adding Inositol and Calcium Gluconate to Human Urine

A specimen of urine was collected and divided into two halves. The first half was treated according to the procedure adopted by *Flaschenträger* and *Abdel Wahhab*[3] and the amount of F. D. A. was estimated. To the other half an amount of the ingested substance (inositol or Ca gluconate) was added and the amount of F. D. A. was estimated in the same way. The results are shown in Table III.

Table III. Estimation of F. D. A. in urine

Experiment	Amount of urine (litres)	Period (days)	Weight of Sublimed F. D. A.	Equivalent Wt. of F. D. A.	Amount of F. D. A. mg/day
1. Urine alone	3.900	3	12.9	78.32	4.3
2. Urine + 2 g of inositol .	3.900	3	13.4	78.50	4.46
3. Urine alone	3.350	3	15.9	77.74	5.3
4. Urine + 2 g of calcium gluconate	3.350	3	13.6	77.67	4.53

These results show that the presence of inositol or calcium gluconate in urine did not affect the F. D. A. recovery.

d) Metabolic Experiments

In every metabolic experiment, three samples of urine were separately investigated. They were taken from the same person in three consecutive periods, each consisting of the volume of urine collected during a period of 3–4 days. Thus we have a pre-period (before ingestion of the substance), a main period (during ingestion) and a post-period (after ingestion). By comparing the amount of excreted F. D. A. in mg/day in the three periods, the effect of the ingested substance on the excretion of F. D. A. will be clear. The new method hereby described was used in the isolation and estimation of F. D. A. which was identified by equivalent weight determination, m. p. and microscopic examination of the crystals compared with an authentic sample.

Table IV summarises the results obtained on ingestion of inositol and calcium gluconate.

Table IV

Substance	Individual	Amount of urine (ml)	Time (days)	Diet	F. D. A. sublimed (mg)	F. D. A. mg/day
1. Inositol	35 years, ♀					
Pre-period ...		3760	3	normal	11.7	3.9
Main period..		4570	4	normal + 15 g	50.8	12.7
Post-period ..		4120	3	normal	26.2	8.7
2. Calcium gluconate	35 years, ♀					
Pre-period ...		3980	3	normal	12.6	4.2
Main period..		4650	4	normal + 15 g	58.7	14.7
Post-period ..		4240	3	normal	44.5	14.8

The results obtained from these two metabolic experiments were in accordance with the results previously obtained by *Flaschenträger* and *Abdel Wahhab*[4]. There was a 3–4 fold increase in the excretion of F. D. A. in urine.

Discussion

The new method of isolation and estimation of F. D. A. from human urine is far more concise, convenient and not time consuming if compared with the methods previously adopted[1–3].

The recovery experiments of F. D. A. from urine give a mean value of 92.16% which is higher than that obtained by *Flaschenträger* and *Abdel Wahhab*[3] (88.83%). This indicates the higher efficiency of the present method. Applying this new method, the mean excretion value of F. D. A. in normal adults of both sexes is found to be (4.7 mg/day) slightly higher than all the results obtained before[2,3].

A further advantage of the method is the exclusion of the several steps of heating with acids, whether during the concentration of urine, or for the purpose of removal of hippuric acid in the form of benzoic acid by hydrolysis and steam-distillation. For this removal, fractional sublimation is used for the first time as a method for the quantitative separation of F. D. A. from hippuric acid. In this way any doubt about the formation of F. D. A. *in vitro*, due to the steps of the procedure of isolation and estimation, was clarified; and it was proved conclusively that the formation of F. D. A. is a process done within the body itself, and that the compound is excreted in urine. These results are in good agreement with the work of *Flaschenträger* and *Kamel*[17].

Furthermore, there is no increase in the estimate of F. D. A. in urine to which inositol or calcium gluconate has been added and which is then subjected to the old method of isolation[3]. This proves that the increase in the output of F. D. A. after the ingestion of such substances takes place *in vivo* thus excluding the possibility of formation of extra amounts of F. D. A. due to the presence of these substances or derivatives in urine.

To confirm this, metabolic experiments with inositol and calcium gluconate were performed adopting the new method of isolation of F. D. A. They gave similar increases in the F. D. A. output to those obtained previously[4].

Summary

A new, concise and efficient method of isolation and estimation of F. D. A. avoiding heating with acids, has been devised.

Inositol and calcium gluconate when added to urine and subjected to the old method of isolation of F. D. A. result in no increase in the amount of F. D. A. This indicates that the increase in the output of this acid obtained before[4] was a process within the body itself.

Metabolic experiments with inositol and calcium gluconate adopting the new method gave a 3–4 fold increase in the F. D. A. output confirming that this increase is an *in vivo* process.

Zusammenfassung

Eine neue, genaue Methode zur Isolierung und Bestimmung von Furandicarbonsäure (F. D. C.) ohne Erhitzen des angesäuerten Untersuchungsmaterials wurde ausgearbeitet. Werden Inosit und Calciumgluconat dem Harn vor Aufarbeitung nach der alten Methode zugesetzt, so führt dies zu keiner Erhöhung der F. D. C.-Menge. Die früher beobachtete Vermehrung der F. D. C.-Menge ist also die Folge von Vorgängen innerhalb des Organismus. Stoffwechselexperimente mit Inosit und Calciumgluconat mit der neuen Methode zeigen eine drei- bis vierfach gesteigerte F. D. C.-Ausscheidung und bestätigen damit deren vermehrte Bildung in vivo.

Résumé

On a imaginé une nouvelle méthode rapide et efficace pour isoler et doser le F. D. A. en évitant le chauffage avec les acides. L'inositol et le gluconate de calcium, ajoutés à l'urine et soumis à la vieille méthode d'isolement du F. D. A. ne produisent pas de surcharge sur la quantité de F. D. A. Ce fait indique que l'augmentation du rendement de cet acide, obtenue auparavant, était un processus dans le corps humain lui-même.

Des expériences sur le métabolisme avec l'inositol et le gluconate de calcium, en adoptant la nouvelle méthode, ont donné une augmentation de trois à quatre fois le rendement en F. D. A., ce qui confirme que cette augmentation se produit *in vivo*.

Literatur

[1] *B. Flaschenträger* and *K. Bernhard*, Z. physiol. Chem. **246**, 124 (1937).

[2] *B. Flaschenträger*, *B. Cagianut*, and *F. Meier*, Helv. Chim. Acta **28**, 1489 (1945).

[3] *B. Flaschenträger* and Mrs. *Samiha M. Abdel Wahhab*, Mikrochim. Acta [Wien] **1950**, 275.
[4] *B. Flaschenträger* and Mrs. *Samiha M. Abdel Wahhab*, Z. physiol. Chem. **319**, 1 (1960).
[5] *R. Anderson* and *A. W. Bosworth*, J. Biol. Chem. **25**, 399 (1916).
[6] *M. R. Stetten* and *De Witte Stetten*, J. Biol. Chem. **164**, 85 (1946).
[7] *E. Schott*, Arch. exper. Pathol. Pharmakol. **56**, 35 (1907).
[8] *P. Meyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 492 (1901).
[9] *C. Paderi*, Zbl. Biochem. Biophysik **19**, 622 (1918).
[10] *M. R. Stetten* and *De Witte Stetten*, J. Biol. Chem. **187**, 241 (1950).
[11] *J. Kiermayer*, Chem.-Ztg. **19**, 1004 (1895).
[12] *E. Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1526 (1894).
[13] *A. v. Ekenstein* and *J. J. Blanksma*, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2355 (1910).
[14] *B. Flaschenträger* and Mrs. *Samiha M. Abdel Wahhab*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 390.
[15] *B. Flaschenträger* and Mrs. *Samiha M. Abdel Wahhab*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 72.
[16] *P. A. Yoder* and *B. Tollens*. Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 3446 (1901).
[17] *B. Flaschenträger* and *B. S. Kamel*, Ann. Chem. **607**, 150 (1957).

Aus dem chemischen Laboratorium der Neunkircher Eisenwerk AG., Neunkirchen/Saar

Mikroanalyse von Eisen und Stahl. I. Silicium

A. Photometrische Bestimmung als Silikomolybdänsäure

Von

S. Meyer und O. G. Koch

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Juni 1960)

In den Eisenhüttenlaboratorien findet die Mikrochemie in der letzten Zeit stetig steigende Anwendung. Die Gründe zu dieser Entwicklung sind vor allem die zunehmenden Qualitätsansprüche und die Fortschritte auf dem Gebiet der Gefügeuntersuchung. Mikroanalytische Methoden werden dabei meist nicht im Routinebetrieb eingesetzt; sie sind vielmehr jenen Fällen vorbehalten, in denen nur wenig Probematerial zur Verfügung steht. Im Betrieb kommt es öfters vor, daß die bei bestimmten Nachuntersuchungen oder Kontrollen zur Verfügung stehenden Probespäne für die Makroanalyse nicht mehr ausreichen und dann eine Untersuchung im Mikromaßstab erforderlich wird. Weitere Beispiele sind die Analyse bestimmter Schichten des Werkstoffes, die Untersuchung von Materialfehlern in Form von Einschlüssen verschiedener Art, Seigerungen u. a. m., die möglichst zerstörungsfreie Analyse fertiger Werkstücke, isolierter Oxydeinschlüsse und Gefügebestandteile[1–7].

Nachdem in dieser Zeitschrift bereits früher über die Analyse von Oxydeinschlüssen in Stahl berichtet wurde[6,7], sollen die vorliegende und später folgende Arbeiten ausschließlich die Analyse von Eisen und Stahl zum Gegenstand haben. Nach einer ersten Arbeit[8] wurden in dieser Hinsicht vor nunmehr 20 Jahren und einige Zeit später zwei zusammenfassende Darstellungen gebracht[1,9]. Neben einem weiteren Übersichtsbericht[10] der letzten Zeit scheinen in der Literatur nur wenig entsprechende Arbeitsvorschriften auf. Zwar findet man in mikroanalytischen Abhandlungen oft den allgemeinen Hinweis, daß die bekannten Makroanalysen

unter Einhaltung der Analysenbedingungen auch im Mikromaßstab durchgeführt werden können. Wenn dies auch im Prinzip zutrifft, so bedarf eine derartige Übertragung in den Mikromaßstab mehr oder weniger umfangreicher Versuche, um die günstigsten Arbeitsbedingungen zu ermitteln. Da eine solche Erprobung wegen Zeitmangels nicht erst zum Zeitpunkt des Analysenanfalls durchgeführt werden kann, scheint die Anführung bereits erprobter, mikroanalytischer Arbeitsvorschriften von allgemeinem Interesse zu sein. Dies trifft auch im Hinblick auf die seit den früheren Darstellungen[1,9] erfolgte Weiterentwicklung der Analysenverfahren zu. Nachfolgend sollen daher in unserem Laboratorium erprobte mikroanalytische Arbeitsvorschriften mitgeteilt werden. Bei der Auswahl geeigneter Methoden wurde den photometrischen Verfahren wegen ihrer Vorteile gegenüber anderen Bestimmungsarten, wie Empfindlichkeit, einfache Durchführbarkeit, geringer Zeitbedarf, soweit dies analytisch gerechtfertigt erschien, der Vorzug gegeben.

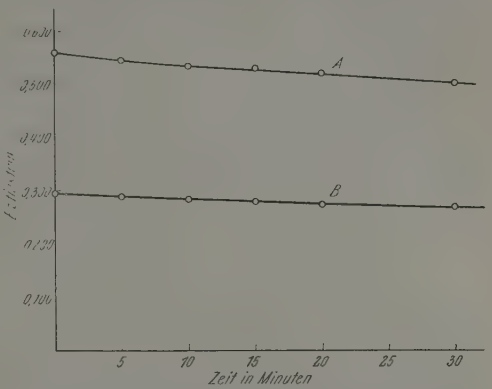


Abb. 1. Zeitstabilität der Silikomolybdänsäure; Elko II-Photometer, Filter S 42, 5-cm-Küvette; *A*: Stahlprobe mit 0,78% Si, *B*: Stahlprobe mit 0,36% Si.

Die photometrische Bestimmung des Siliciums als Silikomolybdänsäure hat zwar den Nachteil der geringen Farbstabilität, gegenüber dem Molybdänblauverfahren aber den Vorteil der Einfachheit und des geringen Zeitbedarfes. Von den überprüften Verfahren[11,12] hat sich das letztere[12], das auch in einer späteren Arbeit Verwendung fand[13], für den vorliegenden Zweck besser bewährt.

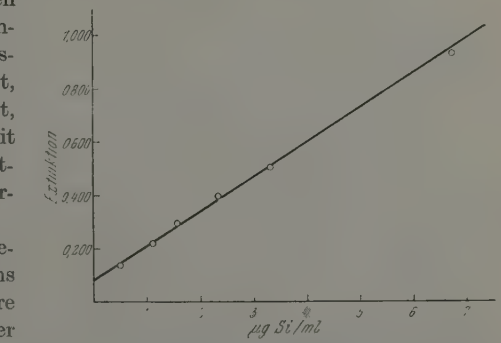


Abb. 2. Eichkurve zur photometrischen Bestimmung von Si in Eisen und Stahl als Silikomolybdänsäure; Elko II-Photometer, Filter S 42, 5-cm-Küvette.

Die Farbstabilität in Abhängigkeit von der Standzeit ist mit zwei Stahlproben verschiedenen Siliciumgehaltes in Abb. 1 dargestellt. Dieser ist zu entnehmen, daß die Extinktion nach dem Auffüllen des Meßkolbens stetig abnimmt. Die Abnahme beträgt innerhalb von 5 Minuten jeweils rund 2%. Trotz der sich ändernden Farbintensität erzielt man reproduzierbare, zufriedenstellende Ergebnisse mit der unten angegebenen Genauigkeit, wenn die in der Arbeitsvorschrift angeführten Arbeitszeiten auf $\pm$ 1 bis 2 Minuten eingehalten werden.

Die Eichkurve (s. Abb. 2) wird mit Normalstählen aufgestellt. Da die Einwaagen bei Spanmaterial stets von der Vorschrift etwas abweichen, ist auf der Abszisse die Siliciumkonzentration der Farbmeßlösung aufgetragen, die in die unten angeführten Formeln zur Berechnung des Prozentgehaltes eingesetzt wird. Für die Aufstellung der Eichkurve verwendet man 100 mg oder eine noch größere Einwaage. Die Überprüfung des Verfahrens erfolgte mit Roheisen, unlegierten und niedrig legierten Stählen.

Je nach der vorliegenden Probemenge wählt man eine der nachfolgend angeführten Varianten, wobei eine Abweichung der Einwaage von der Vorschrift um etwa $\pm$ 10% keinen Einfluß auf das Ergebnis hat. Nicht oxydierter Graphit (bei Roheisen) muß mittels eines kleinen Filters oder einer Filtrierpipette mit Filtrierstäbchen[14] abfiltriert werden.

Arbeitsvorschrift

Reagenzien

Schwefelsäure (1 + 10 bzw. 1 + 3);

Ammoniummolybdat, 2%ige wäßrige Lösung;

Kaliumnitrat, 20%ige wäßrige Lösung.

Einwaage: 100 mg

100 mg Stahl werden in einem 50-ml-Meßkolben mit 10 ml H_2SO_4 (1 + 10) in der Wärme gelöst. Man oxydiert mit 2 ml KNO_3-Lösung und kocht weitere 2 Minuten. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser zur Marke aufgefüllt und gut durchgemischt. 25 ml (bei Roheisen 10 ml) dieser Lösung führt man in einen 100-ml-Meßkolben (bei Roheisen 50-ml-Meßkolben) über, in den vorher 50 ml (bei Roheisen 25 ml) Ammoniummolybdatlösung vorgelegt wurden. Nach 4 Minuten wird mit H_2SO_4 (1 + 3) zur Marke aufgefüllt, gut durchgemischt und nach 5 Minuten in einer 5-cm-Küvette mit Filter S 42 (Elko II-Photometer, Zeiss) gegen eine Vergleichslösung photometriert.

Bei der Vergleichslösung wird die Ammoniummolybdatlösung durch Wasser ersetzt.

$$\% \text{ Si} = \frac{\mu\text{g Si/ml} \cdot 20^*}{E}.$$

* Bei Roheisen wird der Faktor 25 eingesetzt.

μg Si/ml = Aus der Eichkurve entnommene Konzentration der Farbmeßlösung.

E = Einwaage in Milligramm.

Einwaage: 50 mg

Zum Lösen des Probematerials verwendet man einen 25-ml-Meßkolben, 5 ml H_2SO_4 (1 + 10) und 1 ml KNO_3-Lösung. Die Farbentwicklung wird mit 10 ml der aufgefüllten Probelösung und 25 ml Ammoniummolybdatlösung in einem 50-ml-Meßkolben, die Messung wie oben angegeben durchgeführt.

$$\% \text{ Si} = \frac{\mu\text{g Si/ml} \cdot 12{,}5}{E}.$$

Einwaage: 25 mg

Die Probe wird in einem 25-ml-Becherglas mit aufgesetztem Uhrglas mit 2,5 ml H_2SO_4 (1 + 10) gelöst, mit 0,5 ml KNO_3-Lösung oxydiert, nach dem Abkühlen unter zweimaligem Nachwaschen mit je 0,5 ml Wasser in einen 10-ml-Meßzylinder übergeführt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. 5 ml Lösung führt man in einen mit 12,5 ml Ammoniummolybdatlösung beschickten 25-ml-Meßkolben über und fährt wie für E = 100 mg angegeben fort. Die restliche Probelösung verwendet man für die Blindlösung.

$$\% \text{ Si} = \frac{\mu\text{g Si/ml} \cdot 5}{E}.$$

Einwaage: 10 mg

10 mg Stahl werden in einem Spitzbecher[14] mit aufgesetzter Kühlerkugel mit 2 ml H_2SO_4 (1 + 10) (2-ml-Ausblaspipette) auf dem Mikro-Universalheizblock nach *Gorbach*[14] in der Wärme gelöst, mit 0,2 ml KNO_3-Lösung (0,2-ml-Auswaschpipette) oxydiert und weitere 2 Minuten gekocht. Nach Abkühlen wird mit Wasser auf etwa 3 ml verdünnt, unter zweimaligem Nachwaschen mit je 0,5 ml Wasser in einen 10-ml-Meßzylinder übergeführt und wie für E = 25 mg angegeben fortgefahren.

$$\% \text{ Si} = \frac{\mu\text{g Si/ml} \cdot 5}{E}.$$

Anwendungsbereich: 0,10 bis 1,50% Si für Einwaagen von 25 bis 100 mg, 0,20 bis 2,50% Si für 10 mg Einwaage.

Zeitbedarf: Etwa 25 Minuten für eine Einzelbestimmung.

Ergebnisse

Nach der oben angeführten Arbeitsvorschrift wurden verschiedene Normalproben analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die mittlere Abweichung der Einzelbestimmungen vom Mittelwert

entspricht — auf den mittleren Teil des Eichkurvenbereiches bezogen — einem relativen Fehler von rund ± 1%, die Abweichung vom Sollwert einem solchen von ± 2%. Zur Beurteilung des letzteren Fehlers ist zu berücksichtigen, daß die Werte der Normalproben gewichtsanalytisch ermittelt wurden und dieses Bestimmungsverfahren nach den Schiedsanalysen[15] je nach dem vorliegenden Siliciumgehalt eine zulässige Abweichung von ± 0,01% Si und darüber für den Einzelwert aufweist.

Tabelle 1. Mikroanalyse von Roheisen und Stahl

Einwaage mg	Sollwert % Si	Gefunden % Si Mittelwert[a]	Mittlere Abweichung der Einzelbestimmung vom Mittelwert % Si	Abweichung vom Sollwert % Si
100	0,13	0,11	± 0,00	— 0,02
100	0,27	0,27	± 0,01	0,00
100	0,36	0,38	± 0,00	+ 0,02
100	0,57	0,59	± 0,00	+ 0,02
100	0,75	0,74	± 0,01	— 0,01
100	1,60	1,57	± 0,01	— 0,03
100[b] *	0,58[b] *	0,60	± 0,01	+ 0,02
50	0,27	0,25	± 0,00	— 0,02
50	0,75	0,78	± 0,02	+ 0,03
25	0,27	0,28	± 0,01	+ 0,01
10*	0,75*	0,75	± 0,01	0,00

[a] Jeweils aus fünf Einzelbestimmungen.

[b] Roheisen.

* Bestimmungen von Herrn *H. Siffrin* durchgeführt, wofür wir unseren Dank aussprechen.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur mikroanalytischen Bestimmung von Silicium in Eisen und Stahl mit Einwaagen von 10 bis 100 mg beschrieben. Das Silicium wird photometrisch als Silikomolybdänsäure bestimmt. Der Zeitbedarf für eine Einzelbestimmung beträgt etwa 25 Minuten, der relative Fehler im Mittel ± 1 bis 2%.

Summary

A method is described for the microanalytical determination of silicon in iron and steel with samples from 10 to 100 mg. The silicon is determined photometrically as silicomolybdic acid. The time required for a single determination is around 25 minutes; the relative error is ± 1 to 2%.

Résumé

On décrit un procédé de dosage micro-analytique du silicium dans le fer et dans l'acier sur des prises d'essai de 10 à 100 mg. On dose le silicium par photométrie à l'état d'acide silicomolybdique. La durée d'un seul dosage est d'environ 25 minutes, l'erreur relative ± 1 à 2% en moyenne.

Literatur

[1] *P. Klinger, W. Koch* und *G. Blaschczyk*, Angew. Chem. **53**, 537 (1940).
[2] *P. Klinger* und *W. Koch*, Beiträge zur metallkundlichen Analyse. Düsseldorf: Verlag Stahleisen. 1949.
[3] *J. T. Lukaschewitsch-Duwanowa*, Schlackeneinschlüsse in Eisen und Stahl. Berlin: VEB Verlag Technik. 1955.
[4] *H. Malissa*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 474.
[5] *F. Wever, W. Koch* und *H. Malissa*, Forschungsbericht des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, H. 229. Köln-Opladen: Westdeutscher Verlag. 1955.
[6] *S. Meyer* und *O. G. Koch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 744.
[7] *S. Meyer* und *O. G. Koch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 720.
[8] *A. Leroy*, Rev. métallurg. **35**, 104 (1938).
[9] *E. J. Vaughan* und *C. Whally*, J. Iron Steel Inst. **155**, 535 (1947).
[10] *G. W. C. Milner* und *J. W. Edwards*, Metallurg. Reviews **2**, 109 (1957).
[11] *U. T. Hill*, Analyt. Chemistry **21**, 589 (1949).
[12] *J. R. Boyd*, Analyt. Chemistry **24**, 805 (1952).
[13] *E. Piper* und *H. Hagedorn*, Arch. Eisenhüttenwes. **28**, 373 (1957).
[14] *G. Gorbach*, Mikrochemisches Praktikum. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1956.
[15] Chemikerausschuß des VDEh, Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Bd. 4, Schiedsanalysen. Düsseldorf: Verlag Stahleisen. 1955.

Science Department, Victoria Institute, Worcester

Studies in Qualitative Inorganic Analysis. Part XVII*

Detection of Chromate and Dichromate in the Presence of Each Other

By

W. F. Jones

(Received July 4, 1960)

From a search of the literature, it appeared that the only tests available for detecting chromate and dichromate in the presence of each other were those described by *Feigl*[1]. Chromate is detected by its alkaline reaction towards nickel dimethylglyoxime equilibrium mixture, and dichromate, either by its reaction with sulphite, or with an iodide-iodate reagent. The two latter tests depend on the acidic nature of dichromate.

It would be expected that mixtures of chromate and dichromate have a buffering action, and so there would be a gradual change in the p_H of the solution with moderate change in composition. There is obviously a limiting p_H at which the above tests would function. The p_H of various ratios of chromate and dichromate and the limits of the various tests have therefore been established as described below.

I. Chromate in the Presence of Dichromate

Feigl recommends that the tests be done on the solid sample, or on the solution evaporated to dryness. In order to determine the p_H it is necessary to use solutions, and as is shown later, this impairs the sensitivity of the reaction. The results are shown in the following table in which the weights of the two substances present in the volume of test solution are expressed in micrograms (μg).

A BDH capillator was used to measure the p_H; the p_H of the water used was 7.1. Two drops (0.07 ml) of nickel dimethylglyoxime

* Part XVI, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 927.

equilibrium solution were added to two drops of test solution and allowed to stand for five minutes. A red precipitate shows the presence of chromate.

Thus the minimum amount of potassium chromate which was detected was 120 μg in the presence of 580 μg of dichromate, and a p_H of 5.9 was necessary for the test to function. Also, quite significant changes in the ratios of chromate-dichromate had only a slight effect on the p_H change. Thus the difference between $K_2CrO_4 : K_2Cr_2O_7$ ratios of 1 : 6 and 1 : 9 was only p_H 0.1.

Table I

μg of $K_2Cr_2O_7$	μg of K_2CrO_4	p_H	result
700	0	5.2	negative
630	70	5.7	„
620	80	5.7	„
610	90	5.8	„
600	100	5.8	„
580	120	5.9	positive
560	140	6.0	„
420	280	6.2	„
280	420	6.4	„
140	560	6.7	„
0	700	7.4	„

When, however, the test-solution was first evaporated to dryness[1] before addition of reagent, it was possible to detect 20 μg of K_2CrO_4 in the presence of 1000 μg of $K_2Cr_2O_7$.

II. Dichromate in the Presence of Chromate

Feigl has described two tests for the above purpose:

(a) dichromate, but not chromate, is reduced by sulphite to chromium III; and

(b) dichromate, but not chromate, liberates iodine from an iodide-iodate mixture.

Feigl states that the sulphite reaction, (a), is the less sensitive and this was confirmed in the present examination. Attention was therefore confined to the iodide-iodate test, (b). In this case three drops of test solution were used. It was found that the minimum amount of dichromate which could be detected was 200 μg in the presence of 800 μg of chromate. This solution has a p_H of 6.7. The efficiency of the test was much improved by evaporating the test portion to dryness and adding the reagent to the residue. In this way it was possible to detect 30 μg potassium dichromate in the presence of 1000 μg potassium chromate.

Experimental

Chromate in Dichromate

Reagent[2]*:* A solution of 2.8 g dimethylglyoxime in 300 ml alcohol is added to a solution of 2.3 g $NiSO_4$ aq. in 300 ml water. The suspension is allowed to stand for 30 minutes and filtered.

Procedure: Evaporate three drops of test solution to dryness in a crucible and allow to cool. Add two drops of nickel dimethylglyoxime solution and allow to stand for two minutes. A red precipitate shows the presence of the chromate.

If only a small amount of chromate is suspected, a comparison test is made with pure dichromate. A trace of red precipitate sometimes forms in the latter, but does not adhere to the surface of the crucible when water is added and the crucible emptied, as it does if chromate is present.

Dichromate in Chromate

Reagent: 2.5 g potassium iodide and 2.5 g potassium iodate dissolved in 100 ml water. The solution must be freshly prepared.

Procedure: Evaporate three drops of the test solution to dryness in a crucible and allow to cool. Add one drop of the reagent and one drop 1% starch solution and allow to stand five minutes. A blue colour shows the presence of dichromate. A comparison test is made with pure chromate solution if only a small amount of dichromate is present. A slight blue colour which fades on standing is given in the former case, whereas, in the presence of dichromate, the blue colour deepens on standing.

Summary

The factors affecting the detection of chromate and dichromate in the presence of each other have been investigated. *Feigl*'s suggested tests are used, and it is shown that there are limiting p_H conditions at which the tests function, if carried out on solutions.

The sensitivity of the tests is greatly increased if the solutions are evaporated to dryness, when it is shown that:

1. chromate can be detected in mixtures of 1 : 50 chromate : dichromate and
2. dichromate can be detected in 1 : 33 dichromate : chromate.

Zusammenfassung

Die den Nachweis von Chromat und Dichromat nebeneinander beeinflussenden Faktoren wurden untersucht. Die von *Feigl* empfohlenen Reaktionen wurden verwendet. Es wurde gezeigt, daß bei deren Durchführung in Lösungen bestimmte p_H-Grenzen eingehalten werden müssen. Die Empfindlichkeit der Nachweise läßt sich erheblich steigern, wenn die Lösungen zur Trockne eingedampft werden. Chromat ist dann noch im Verhältnis 1 : 50 gegen Dichromat, dieses noch im Verhältnis 1 : 33 gegen Chromat nachweisbar.

Résumé

On a étudié les facteurs qui affectent la recherche des chromates et des bichromates en présence les uns des autres. On utilise les méthodes d'analyse proposées par *Feigl* et l'on montre qu'il faut se placer entre des limites de pH pour que ces tests s'appliquent, si on les effectue en solution.

On augmente fortement la sensibilité des analyses si l'on évapore les solutions à siccité, et l'on montre que: 1. on peut déceler les chromates dans les mélanges de $^1/_{50}$ chromate/bichromate et 2. on peut déceler les bichromates dans $^1/_{33}$ bichromate/chromate.

References

[1] *F. Feigl*, Spot Tests in Inorganic Analysis, 5th Ed. 1958, pp. 496—498.
[2] *F. Feigl*, l. c., p. 509.

Aus dem Forschungsinstitut für die Nachrichtentechnische Industrie (HIKI), Tungsram, Budapest/Ujpest

Die polarographische Bestimmung von Eisenspuren in Molybdän und Molybdänverbindungen

Von

K. Fukker und A. J. Hegedüs

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 30. August 1960)

In der Literatur findet man keine Vorschrift, die zur Bestimmung von Fe-Spuren in Molybdän und seinen Verbindungen herangezogen werden kann. Wir teilen daher unsere hierzu seit Jahren bewährte Methode mit.

Reagenzien

Lösungssäure: 50 ml Salpetersäure p. a. (d = 1,41) + 30 ml Schwefelsäure p. a. (d = 1,84) + 20 ml Wasser;

Salzsäure p. a., 20%ig;

Natronlauge p. a., 10-n;

Triäthanolaminlösung p. a., 1-m: 149,2 g Triäthanolamin gelöst in Wasser und auf 1000 ml aufgefüllt.

Meßgerät

Heyrovský-Polarograph, Typ V 301; Galvanometer $2{,}4 \cdot 10^{-9}$ A/1 mm; Empfindlichkeit = $^1/_5$; Kompensation = 10 Skalenteile.

Ausführung der Bestimmung

0,1 g Mo-Metall wird mit 1 ml Lösungssäure in einem mit Uhrglas bedeckten 25-ml-Becherglas, wenn nötig am Wasserbad, gelöst und dann auf einem Sandbade oder einer Heizplatte bis zum vollständigen Aufhören der SO_3-Entwicklung eingetrocknet. Das zurückgebliebene MoO_3 wird mit 0,5 ml 10-n NaOH benetzt und dann durch Zufügen von 2 bis 5 ml H_2O, nötigenfalls unter Erwärmen, aufgenommen, mit einigen Tropfen

20%iger Salzsäure in Gegenwart eines winzigen Streifens Universalindikatorpapier angesäuert, mit 2,5 ml 1-m Triäthanolamin versetzt und wieder mit Salzsäure angesäuert. Die saure Lösung wird dann in einen 25-ml-Meßkolben gespült, einige Minuten zur Seite gestellt, dann mit 2,5 ml 10-n NaOH alkalisch gemacht, bis zur Marke aufgefüllt und schließlich gut umgeschüttelt. Die so erhaltene Lösung wird dann nach Umgießen in ein Novák-Gefäß und nach 5 Minuten langem Durchblasen von reinem N_2 bei 4 V Gesamtspannung zwischen 0,4 und 1,4 V polarographiert.

Auf Grund unserer Untersuchungen kann die Einwaage beruhigt von 0,1 bis 1 g Mo gesteigert werden, weil die Fe^{3+}-Stufe durch die Änderung der MoO_3-Konzentration der außerdem 1-n NaOH und 0,1-m

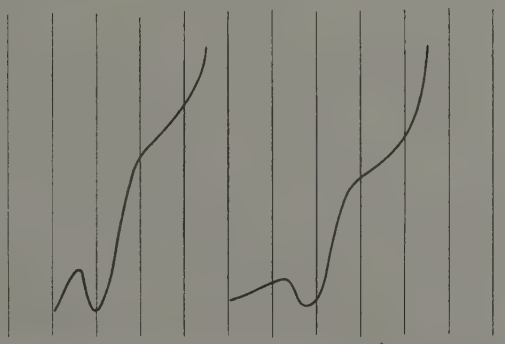


Abb. 1. Von Hg-Verunreinigungen hervorgerufene Maxima, bei 1-n NaOH, 0,1-m Triäthanolamin und Fe^{3+} enthaltenden Lösungen

Triäthanolamin enthaltenden Lösung nicht deformiert bzw. verschoben wird. Mit steigender MoO_3-Konzentration vermindert sich nur die Empfindlichkeit der Methode, da die Stufenhöhe kleiner wird, weshalb die Eichkurve stets mit jener MoO_3-Menge aufgenommen werden muß, mit der schließlich die Bestimmungen erfolgen. Zur Aufnahme der Eichkurve benutzt man ein eisenfreies, in trockenem Luftstrom sublimiertes MoO_3, dessen Eisenfreiheit vorher polarographisch (Additionsmethode oder Vergleich mit der molybdänfreien Blindprobe), gegebenenfalls spektralanalytisch qualitativ überprüft wurde.

Bemerkungen

Der größte Vorteil der angegebenen Methode liegt darin, daß sie ohne Trennungsoperationen sehr schnell durchgeführt werden kann. Bei Anwendung einer vielleicht näher gelegenen photometrischen Methode

müßte allgemein mit der Abtrennung des Fe gerechnet werden, so auch bei der von *Millner* und *Neugebauer*[1] ausgearbeiteten Methode zur Bestimmung von Fe-Spuren in Wolfram und seinen Verbindungen mit Dimethylglyoxim.

Für Triäthanolamin als Komplexbildner[2] haben wir uns deshalb entschieden, weil wir mit diesem Reagens schon früher gelegentlich der Bestimmung von Fe-Spuren in Zink und seinen Verbindungen gute Erfahrungen gemacht haben[3].

Tabelle 1. Einige polarographische Fe-Bestimmungen in Gegenwart von 0,1 g MoO_3

Vorgelegt µg Fe	Stufenhöhe (h) mm	$h-h_0$ mm	Gefunden µg Fe	Δ µg	Δ %
0	11,5 (h_0)	—	—	—	—
5	13,2	1,7	5,5	+ 0,5	+ 10,0
9	14,5	3,0	9,0	—	—
10	14,9	3,4	10,2	+ 0,2	+ 2,0
10	14,8	3,3	10,0	—	—
20	18,0	6,5	19,5	— 0,5	— 2,5
20	17,9	6,4	19,2	— 0,8	— 4,0
23	19,1	7,6	23,0	—	—
28	21,5	10,0	30,0	+ 2,0	+ 7,2
30	21,5	10,0	30,0	—	—
30	21,7	10,2	30,5	+ 0,5	+ 1,7
32	22,1	10,6	32,0	—	—
40	24,5	13,0	39,2	— 0,8	— 2,0
40	25,2	13,7	41,0	+ 1,0	+ 2,5
45	27,1	15,6	47,0	+ 2,0	+ 4,4
50	28,0	16,5	49,5	— 0,5	— 1,0
60	31,7	20,2	60,0	—	—
60	30,7	19,2	57,2	— 2,8	— 4,7
70	35,0	23,5	70,0	—	—
80	38,0	26,5	79,0	— 1,0	— 1,3
80	38,2	26,7	79,5	— 0,5	— 0,6
90	42,6	31,1	92,5	+ 2,5	+ 2,8
100	45,5	34,0	101,0	+ 1,0	+ 1,0
			Durchschnittlich...		± 2,2

Kalilauge eignet sich nicht an Stelle von Natronlauge zur Auflösung des MoO_3, da Kaliummolybdat schlechter löslich ist. Bei Anwendung von Carbonaten zur Auflösung des MoO_3 setzt das in der Lösung verbleibende CO_2 die Genauigkeit des Verfahrens merklich herab.

Wenn längere Zeit (einige Jahre) nicht destilliertes, sonst aber genau nach der Vorschrift von *Heyrovský* und *Zuman*[4] gereinigtes Quecksilber zur Polarographie verwendet wird, können sich auf den nach der obigen Vorschrift aufgenommenen Polarogrammen unmittelbar vor den Fe-

Stufen, manchmal mit ihnen verwachsen, die Auswertung verfälschende Maxima ausbilden, wie sie in Abb. 1 zu sehen sind. Solche Maxima können durch elektrolytische Reinigung oder durch Destillation des Quecksilbers leicht beseitigt werden.

Nach den Werten der Tabelle 1 ist die angegebene Methode zur Bestimmung von 5 bis 100 μg Fe/25 ml, das heißt von 5 bis 100 μg Fe/g Mo, mit einer Genauigkeit von $\pm$ 2,2% geeignet.

Durch Cu wird die beschriebene Fe-Bestimmung bekanntlich gestört[3]. Glücklicherweise muß man aber bei reinem Mo selten mit der Gegenwart störender Cu-Mengen rechnen. Wenn doch, dann muß das Fe mit überschüssigem NH_4OH und wenig Al^{3+} als Kollektor mit gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und danach wie oben dargelegt polarographisch bestimmt werden.

Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Direktor *F. Kőmüves* für die Genehmigung der Publikation.

Zusammenfassung

Es wurde ein polarographisches Verfahren zur Bestimmung von Fe-Spuren in Molybdän und seinen Verbindungen angegeben, das rasch, ohne Trennungsoperationen, in alkalischer Lösung mit Triäthanolamin als Komplexbildner durchgeführt wird.

Summary

A polarographic procedure is given for determining traces of iron in molybdenum and its compounds. This procedure is rapidly accomplished, without separation operations, in alkaline solution with triethanolamine as complex-former.

Résumé

On a mis au point un procédé polarographique d'exécution rapide, pour doser des traces de fer dans le molybdène et dans ses composés, sans opérations de séparation, en solution alcaline, avec la triéthanolamine comme agent complexant.

Literatur

[1] *T. Millner* und *J. Neugebauer*, Magyar Kémiai Folyóirat **57**, 321 (1951).

[2] *M. v. Stackelberg*, Polarographische Arbeitsmethoden. Berlin: de Gruyter. 1950.

[3] *K. Fukker* und *A. J. Hegedüs*, Ber. Forschungslab. Tungsram, Nr. 37, Budapest, 1952.

[4] *J. Heyrovský* und *P. Zuman*, Bevezetés a gyakorlati polarográfiába. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1955.

Mikroanalytisches Laboratorium, Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice-Rybitví, ČSR

Papierchromatographische Trennung und Identifizierung der Polyäthylenglykole und ihrer Monoäther

XXXIX. Mitt. über Identifizierung organischer Verbindungen[1]

Von

J. Borecký und J. Gasparič

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Juli 1960)

Zur Trennung und Identifizierung der Polyäthylenglykole (I) und ihrer Monoäther (II), welche in immer größerem Maß in verschiedenen

$$RO—C_2H_4—(O—C_2H_4)n—O—C_2H_4OH$$

I R = H
II R = Alkyl

Industriezweigen als Hilfsmittel Anwendung finden, steht bisher keine einfache und schnelle Methode zur Verfügung. Da es sich meistens um komplizierte Mischungen handelt, waren wir der Meinung, daß dieses Problem vorteilhaft mit Hilfe der Papierchromatographie gelöst werden könnte. Die Chromatographie dieser Verbindungen wird durch Flüchtigkeit einiger Glieder dieser Reihe und hauptsächlich durch Mangel an geeigneten Nachweismethoden, besonders bei den Verbindungen mit kleiner Oxyäthylgruppenanzahl, kompliziert. Dieser Tatsache wegen und auf Grund unserer Erfahrungen mit der papierchromatographischen Trennung aliphatischer einwertiger[2,3] sowie mehrwertiger[4] Alkohole versuchten wir, diese Verbindungen nach Überführung in die betreffenden Ester der 3,5-Dinitrobenzoesäure zu chromatographieren.

Darstellung der Derivate

Die 3,5-Dinitrobenzoylester wurden aus Handelsprodukten bzw. aus im Laboratorium hergestellten Produkten dargestellt, die durch Destillation gereinigt und in Form chemischer Individuen oder bestimmter

Fraktionen erhalten wurden. Die Polyäthylenglykolgemische waren Produkte der Chemischen Werke Hüls A. G.

Zur Darstellung der Standardpräparate der 3,5-Dinitrobenzoesäureester bedienten wir uns der Reaktion der Alkohole mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in benzolischer Lösung und in Anwesenheit von Pyridin[3]. Eine Reihe der auf diese Weise erhaltenen Derivate reinigten wir mittels Säulenchromatographie an Aluminiumoxyd[4] und stellten sie in analysenreiner Form dar. Bei der Serienanalyse unbekannter Verbindungen bewährte sich die folgende Darstellungsweise: 0,05 ml des geprüften Alkohols werden in einem Mikroreagensglas mit einem Körnchen des 3,5-Dinitrobenzoylchlorids 10 bis 15 Minuten auf 100 bis 110° C erwärmt. Nach dem Erkalten werden 5 Tropfen einer 5%igen Na_2CO_3-Lösung und 1 ml Benzol zugefügt. Mit Hilfe eines Glasstäbchens wird tüchtig durchgerührt und die benzolische Schicht direkt auf das Chromatogramm aufgetragen.

Die beschriebene Arbeitsweise ist schnell und einfach und bewährte sich bei allen geprüften Verbindungen. Die Reaktion verlief eindeutig bei den Monoäthern der Polyäthylenglykole, im Falle der Polyäthylenglykole wurde immer ein Gemisch von Monoestern und Diestern gebildet, auch wenn das Reagens im Überschuß angewendet wurde. Durch Änderung der Menge des zur Reaktion angewandten 3,5-Dinitrobenzoylchlorids konnte der Reaktionsverlauf in dem Sinne beeinflußt werden, daß vorwiegend die Mono- oder die Diester gebildet wurden. Da manche Polyäthylenglykole besser in Form der Monoester und manche in Form der Diester chromatographiert werden können (s. unten), wird dadurch die Möglichkeit gegeben, die Reaktion mit einer geprüften unbekannten Verbindung so durchzuführen, daß man zuerst einen Orientierungsversuch macht und je nach dessen Resultat, wenn nötig, die Menge des angewandten Chlorids reguliert.

Im Falle der Polyglykole beobachteten wir auch eine Nebenreaktion, und zwar den Ersatz einer Hydroxylgruppe durch Chlor. Bei der Darstellung z. B. der Derivate des Äthylenglykols und der betreffenden Polyäthylenglykole wurden kleine Mengen der Derivate der betreffenden Chlorhydrine gebildet. Diese Nebenreaktion verläuft aber hauptsächlich bei höheren Temperaturen; bei den von uns benutzten Reaktionsbedingungen wurden nur so kleine Mengen dieser Nebenprodukte gebildet, daß sie vernachlässigt werden können.

Lösungsmittelsysteme

Zur Trennung der Ester der Polyäthylenglykole und ihrer Äther konnten wir von denselben Lösungsmittelsystemen, die wir zur Chromatographie der Ester der einwertigen sowie zweiwertigen Alkohole benützten, Gebrauch machen. Es waren die Lösungsmittelsysteme mit Dimethyl-

formamid, Formamid oder Paraffinöl als stationäre Phase. Im Falle des Dimethylformamids wurde Hexan oder Cyklohexan als fließende Phase angewendet. Die Änderung der absoluten R_f-Werte konnte durch den Imprägnierungsgrad des Papieres erzielt werden. Durch höheren Imprägnierungsgrad werden die R_f-Werte vermindert. Wird Formamid als stationäre Phase angewendet, können Hexan, Cyklohexan, Benzol, Chloroform und ihre Gemische benutzt werden, wobei die R_f-Werte mit steigender Polarität der mobilen Phase vergrößert werden. Bei Paraffinöl als stationäre Phase werden Gemische von Dimethylformamid, Methylalkohol und Wasser als mobile Phase benutzt. Die R_f-Werte können durch Wasserzugabe vermindert werden.

Bei der Anwendung der hier beschriebenen Lösungsmittelsysteme beobachteten wir bestimmte Schwankungen der R_f-Werte, die jedoch unseren Erfahrungen nach bei Anwendung imprägnierter Papiere immer vorkommen. Von einer Reihe von Faktoren, die die R_f-Werte beeinflussen können, können hier als Beispiele die Temperatur, der Imprägnierungsgrad, die Trocknungszeit und Trocknungstemperatur und die Qualität der Lösungsmittel angeführt werden. Die Schwankungen der absoluten R_f-Werte können jedoch in den meisten Fällen die Trennung nicht beeinflussen, da die R_f-Werte aller Verbindungen auf einem Chromatogramm in demselben Sinn verschoben werden. Sollten die R_f-Werte merklich verändert werden, kann man durch Änderung der Zusammensetzung der mobilen Phase die gewünschten Regulierungen herbeiführen.

Darstellung der Chromatogramme

Alle Chromatogramme wurden absteigend auf Whatmanpapier Nr. 3 entwickelt. Die Imprägnierung der Papiere wurde durch Durchziehen der Papierstreifen durch eine 20%ige äthanolische Formamidlösung oder eine 25%ige bzw. 50%ige benzolische Dimethylformamidlösung oder eine 10%ige Paraffinöllösung in Hexan durchgeführt. Nach der Imprägnierung wurden die Chromatogramme an der Luft bei Zimmertemperatur 10 bis 15 Minuten getrocknet. Beim Trocknen der mit Dimethylformamid imprägnierten Papiere muß die Trocknungszeit der Raumtemperatur angepaßt werden, da Dimethylformamid vom Papier verdunsten kann, was Streifenbildung zur Folge hat.

Auf die so vorbehandelten Papiere wurden die Derivate in Form einer benzolischen oder acetonischen Lösung aufgetragen. Die angewandten Lösungsmittelsysteme und die R_f-Werte sind aus den Tabellen 1 bis 4 ersichtlich.

Die Sichtbarmachung der Flecken wurde nach vorangehender Reduktion mit Zinn(II)-chloridlösung durch Besprühen mit einer p-Dimethylaminobenzaldehydlösung durchgeführt[3].

Ergebnisse

Aus den erhaltenen Resultaten ist ersichtlich, daß die Polyäthylenglykole sowie ihre Monoäther mit Erfolg in Form ihrer 3,5-Dinitrobenzoate chromatographiert werden können. Die Monoäther reagieren mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid unter eindeutiger Bildung ihrer Monoester. Die besten Bedingungen zur chromatographischen Trennung sind aus den Tabellen 1 und 2 ersichtlich. Die Einführung der Oxyäthylgruppen in Moleküle aliphatischer Alkohole verursacht eine Verminderung der R_f-Werte, wenn auf polaren stationären Phasen chromatographiert wird. Zum Beispiel vermindern sich im System Formamid/Hexan die R_f-Werte in der Reihenfolge: n-Butylalkohol, Monoäthylenglykolmono-n-butyläther, Diäthylenglykolmono-n-butyläther usw. Bei Paraffinöl als stationärer Phase ist dies umgekehrt. Aus der Abb. 1 ist die Qualität der Trennung ersichtlich. Solche Chromatogramme erhielten wir in allen Fällen, nur auf den mit Formamid vorbehandelten Papieren waren die Flecken nicht rund, sondern hatten charakteristische spitze Form und die R_f-Werte waren von der Konzentration abhängig; mit steigender Menge der chromatographierten Verbindungen vergrößerten sich die R_f-Werte ein wenig.

Bei der Reaktion der Polyäthylenglykole mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid werden sowohl

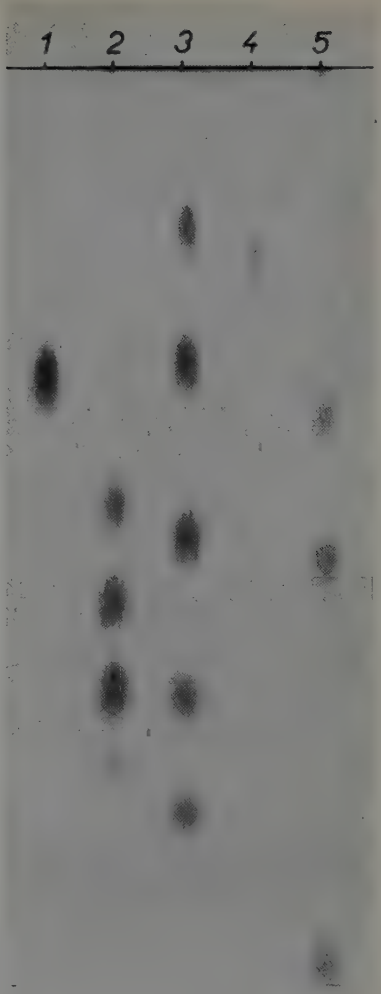


Abb. 1. Chromatogramm der 3,5-Dinitrobenzoesäureester der höheren aliphatischen Alkohole und ihrer Oxyäthylierungsprodukte. Stationäre Phase: Paraffinöl, mobile Phase: Dimethylformamid — Methylalkohol — Wasser 4 : 1 : 1
1 Dodecylalkohol, *2* Produkte der Oxyäthylierung von Dodecylalkohol, *3* Alkohole C_{14}, C_{12}, C_{10}, C_8 und C_6, *4* Dodecylmercaptan, *5* Produkte der Oxyäthylierung von Dodecylmercaptan

die Monoester als auch die Diester gebildet. Ähnlich, wie es auch bei den Glykolen der Fall war[4], ist das Verhalten der Mono- und der Diester auf den Chromatogrammen ganz verschieden. Die Monoester werden vom Formamid viel mehr festgehalten als die Diester, so daß z. B. im System

Tabelle 1. R_f-Werte der 3,5-Dinitrobenzoate niederer aliphatischer Alkohole und ihrer Oxyäthylierungsprodukte

3,5-Dinitrobenzoat von	R_f-Werte im Lösungsmittelsystem*					
	I	II	III	IV	V	VI
Methylalkohol	0,19	0,09	0,30	0,40	0,56	0,71
Äthylalkohol	0,25	0,18	0,58	0,64	0,77	0,85
n-Propylalkohol	0,47	0,27	0,76	0,78	0,86	0,90
n-Butylalkohol	0,52	0,31	0,80	0,88	—	—
Äthylenglykolmonomethyläther	0,14	0,04	0,20	0,31	0,52	0,64
Diäthylenglykolmonomethyläther	0,09	0,01	0,09	0,12	0,38	0,54
Triäthylenglykolmonomethyläther	0,07	0,00	0,03	0,06	0,22	0,42
Äthylenglykolmonoäthyläther	0,23	0,10	0,40	0,54	0,73	0,85
Diäthylenglykolmonoäthyläther	0,15	0,05	0,20	0,32	0,56	0,72
Triäthylenglykolmonoäthyläther	0,09	0,01	0,08	0,14	0,42	0,62
Tetraäthylenglykolmonoäthyläther	0,07	0,00	0,02	0,06	0,24	0,41
Äthylenglykolmono-n-butyläther	0,49	0,17	0,76	0,81	0,89	—
Diäthylenglykolmono-n-butyläther	0,39	0,13	0,60	0,69	0,82	—
Triäthylenglykolmono-n-butyläther	0,30	0,08	0,35	0,52	0,72	0,84
Tetraäthylenglykolmono-n-butyläther	0,21	0,04	0,20	0,35	0,57	0,74
Pentaäthylenglykolmono-n-butyläther	0,13	0,02	0,08	0,19	0,41	0,62
Hexaäthylenglykolmono-n-butyläther	0,09	0,01	0,04	0,08	0,25	0,48
Heptaäthylenglykolmono-n-butyläther	0,07	0,01	0,02	0,04	0,14	0,31
Äthylenglykolmono-2-äthylbutyläther	0,67	0,49	0,95	0,96	—	—
Diäthylenglykolmono-2-äthylbutyläther	0,61	0,40	0,88	0,94	—	—
Triäthylenglykolmono-2-äthylbutyläther	0,53	0,30	0,76	0,84	—	—
Tetraäthylenglykolmono-2-äthylbutyläther	0,43	0,18	0,59	0,69	0,85	—
Pentaäthylenglykolmono-2-äthylbutyläther	0,32	0,10	0,35	0,55	0,73	—
Hexaäthylenglykolmono-2-äthylbutyläther	0,21	0,05	0,18	0,33	0,52	—

* I Papier vorbehandelt mit 25% Dimethylformamid, mobile Phase Hexan.
II Papier vorbehandelt mit 50% Dimethylformamid, mobile Phase Hexan.
III Papier vorbehandelt mit 20% Formamid, mobile Phase Hexan.
IV Wie III, mobile Phase Hexan—Benzol 9 : 1.
V Wie III, mobile Phase Hexan—Benzol 8 : 2.
VI Wie III, mobile Phase Hexan—Benzol 7 : 3.

Formamid/Hexan—Benzol 2 : 3 die Diester des Äthylen-, Diäthylen- und Triäthylenglykols in der Nähe der Lösungsmittelfront sind, die Monoester dagegen fast überhaupt nicht wandern und in der Nähe des Startes bleiben. In den Systemen, in denen die Monoester gut wandern, befinden sich die betreffenden Diester schon in nächster Nähe der

Lösungsmittelfront. Aber auch die Form der Flecken und die Trennung sind in beiden Reihen von Derivaten ganz verschieden, so daß wir es für nötig halten, die Resultate näher zu diskutieren.

Tabelle 2. R_f-Werte der 3,5-Dinitrobenzoate höherer aliphatischer Alkohole, Mercaptane und ihrer Oxyäthylierungsprodukte

(Papier imprägniert mit Paraffinöl, mobile Phase Dimethylformamid—Methylalkohol—Wasser 4 : 1 : 1)

3,5-Dinitrobenzoat von	R_f-Wert
Tetradecylalkohol	0,17
Dodecylalkohol	0,32
Decylalkohol	0,51
Octylalkohol	0,68
Hexylalkohol	0,81
Äthylenglykolmonododecyläther	0,47
Diäthylenglykolmonododecyläther	0,57
Triäthylenglykolmonododecyläther	0,67
Tetraäthylenglykolmonododecyläther	0,76
Dodecylmercaptan	0,20
Äthylenglykolmonododecylthioäther	0,38
Diäthylenglykolmonododecylthioäther	0,53
Triäthylenglykolmonododecylthioäther	0,62

Die Monoester des Mono-, Di- und Triäthylenglykols bilden runde Flecken und werden gut voneinander getrennt, wobei die R_f-Werte vom Mono- zum Triäthylenglykol steigen (Tabelle 4). Bei den höheren

Tabelle 3. R_f-Werte der Bis-3,5-Dinitrobenzoate der Polyäthylenglykole

(Papier imprägniert mit 20% Formamid)

Diester von	Mobile Phase*		
	I	II	III
Äthylenglykol	0,10**	0,49**	0,80
Diäthylenglykol	0,11	0,51	0,80
Triäthylenglykol	0,10	0,48	0,79
Tetraäthylenglykol	0,06	0,39	0,76
Pentaäthylenglykol	0,03	0,28	0,68
Hexaäthylenglykol	—	0,19	0,58
Heptaäthylenglykol	—	0,13	0,47
Octaäthylenglykol	—	0,08	0,35
Nonaäthylenglykol	—	—	0,24
Dekaäthylenglykol	—	—	0,14

* I Hexan—Benzol 4 : 1, II Hexan—Benzol 3 : 2, III Hexan—Benzol 2 : 3.

** Streifenbildung; R_f-Wert gemessen von der Spitze des Streifens.

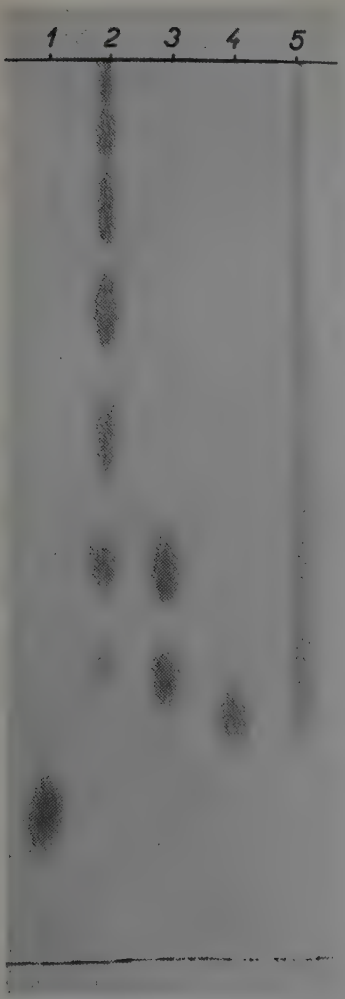


Abb. 2. Chromatogramm der 3,5-Dinitrobenzoesäurediester von einigen zweiwertigen Alkoholen Stationäre Phase: Formamid, mobile Phase: Hexan – Benzol 1 : 1
1 1,2-Propandiol, *2* Plyodiol 300, *3* Tri- und Tetraäthylenglykol, *4* Diäthylenglykol, *5* Monoäthylenglykol

Gliedern dieser Reihe werden die R_f-Werte der Monoester mit zunehmender Oxyäthylengruppenanzahl dagegen vermindert und die Unterschiede in den R_f-Werten werden so klein, daß im Gemisch nur ein Streifen mit einer Reihe von Fleckenandeutungen gebildet wird.

Die Diester des Mono-, Di- und Triäthylenglykols werden voneinander nicht getrennt, das Derivat des Äthylenglykols bildet einen Streifen, das Derivat des Diäthylenglykols hat noch die Tendenz, Streifen zu bilden, dagegen bilden die Diester der höheren Polyäthylenglykole gut ausgebildete Flecken und werden gut getrennt, wobei die R_f-Werte mit zunehmender Oxyäthylengruppenanzahl wieder vermindert werden (Abb. 2 und Tabelle 3).

Wir können also zusammenfassen, daß zur Trennung der ersten drei Glieder die Chromatographie der Monoester im System Formamid/Benzol oder Benzol—Chloroform 1 : 1 und für die höheren Glieder (Tetra- bis Dekaäthylenglykol) die Diester und das System Formamid/Hexan—Benzol 2 : 3 geeignet sind.

Obzwar diese Methoden eindeutige Resultate geben, ist in manchen Fällen die Interpretation der Resultate schwieriger. Manche technische Produkte können nämlich aus einem Gemisch von Polyäthylenglykolen und ihren Äthern zusammengesetzt sein, und aus den angegebenen Resultaten ist ersichtlich, daß die R_f-Werte der

höher oxyäthylierten aliphatischen Alkohole den R_f-Werten der Diester der Polyglykole ähnlich sind. Auch muß in Betracht gezogen werden, daß verschiedene Oxyäthylierungsgrade verschiedener Alkohole gleiche R_f-Werte haben können (z. B. Diäthylenglykolmonomethyläther und Triäthylenglykolmonoäthyläther). Unseren Erfahrungen nach ist es im Falle solcher komplizierter Gemische vorteilhaft, die papierchromatographische Analyse mit anderen Methoden zu kombinieren.

Tabelle 4. R_f-Werte der Mono-3,5-Dinitrobenzoate des Mono-, Di- und Triäthylenglykols
(Papiere imprägniert mit 20% Formamid)

Monoester von	Mobile Phase*					
	I	II	III	IV	V	VI
Äthylenglykol	0,03	0,07	0,13	0,25	0,33	0,50
Diäthylenglykol	0,03	0,09	0,23	0,37	0,52	0,72
Triäthylenglykol	0,03	0,11	0,26	0,40	0,64	0,82

* I Hexan—Benzol 3 : 2, II Hexan—Benzol 2 : 3, III Hexan -Benzol 1 : 4, IV Benzol, V Benzol—Chloroform 1 : 1, VI Chloroform.

Zum Nachweis der Polyoxyäthylengruppen bzw. zur Unterscheidung dieser Gruppen von Polyoxypropylengruppen kann man sich der $KHSO_4$-Pyrolyse bedienen. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden in einer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung aufgefangen und die resultierenden Derivate der Aldehyde (Acetaldehyd oder Propionaldehyd) mittels Papierchromatographie[5] identifiziert. Zur Identifizierung der O-Alkylgruppen in den Monoäthern kann die Spaltung mit Jodwasserstoffsäure angewendet werden. Die gebildeten Alkyljodide werden durch Reaktion mit dem Silbersalz der 3,5-Dinitrobenzoesäure in die betreffenden Ester übergeführt[2] und diese wieder chromatographisch identifiziert. Über diese beiden Methoden sowie über Anwendung der Gas-flüssig-Chromatographie werden wir in weiteren Mitteilungen aus unserem Laboratorium referieren.

Herrn Dipl.-Ing. *J. Kamiš* aus unserem Institut danken wir für die Darstellung und Reinigung einiger angewandter Verbindungen.

Zusammenfassung

Es wurde eine chromatographische Methode zur Auftrennung und Identifizierung der Polyäthylenglykole und ihrer Monoäther nach Überführung in die Ester der 3,5-Dinitrobenzoesäure ausgearbeitet. Es wurden entweder Lösungsmittelsysteme mit Dimethylformamid oder Formamid als stationäre und Hexan, Cyklohexan, Benzol, Chloroform und ihre

Gemische als mobile Phase oder mit Paraffinöl imprägnierte Papiere und das Gemisch Dimethylformamid—Methylalkohol—Wasser als mobile Phase angewendet.

Summary

A chromatographic method has been developed for the separation and identification of the polyethylene glycols and their mono-ethers after conversion into the esters of 3,5-dinitrobenzoic acid. The solvent systems employed consisted of dimethylformamide or formamide as stationary phase and hexane, cyclohexane, benzene, chloroform and their mixtures as mobile phase, or papers impregnated with paraffin oil and the mixture of dimethylformamide–methyl alcohol were used as the mobile phase.

Résumé

On a élaboré une méthode chromatographique de séparation et d'identification des polyéthylèneglycols et de leurs monoéthers après leur transformation en ester de l'acide dinitro-3,5 benzoïque. On a employé soit les systèmes de solvants avec le diméthylformamide ou le formamide comme phase stationnaire, et l'hexane, le cyclohexane, le benzène, le chloroforme et leurs mélanges comme phase mobile, ou des papiers imprégnés d'huile de paraffine et le mélange diméthylformamide-alcool méthylique-eau comme phase mobile.

Literatur

[1] XXXVIII. Mitt.: Coll. Czechoslov. Chemic. Commun., im Druck.

[2] *M. Večeřa, J. Gasparič* und *A. Špěvák*, Chem. Listy **51**, 1554 (1957); Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. **23**, 768 (1958).

[3] *J. Borecký, J. Gasparič* und *M. Večeřa*, Chem. Listy **52**, 1283 (1958); Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. **24**, 1822 (1959).

[4] *J. Borecký* und *J. Gasparič*, Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. **25**, 1287 (1960).

[5] *J. Gasparič* und *M. Večeřa*, Chem. Listy **51**, 287 (1957); Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. **22**, 1426 (1957).

Aus der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München

Zur Bestimmung von Aldehyden und Ketonen in Lebensmitteln. II

Über eine titrimetrische Mikrobestimmung ungesättigter Aldehyde, Ketone und anderer ungesättigter Verbindungen mittels Bromid-Bromatlösung

Von

Volker Hamann und Alfred Herrmann

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 4. Juli 1960)

In Tabelle 5 der I. Mitteilung[1] sind Befunde zusammengefaßt, die sich bei der Vergleichsbestimmung einiger ungesättigter Aldehyde und Ketone mittels Bromid-Bromatlösung ergaben. Über das in deren Verlauf angewandte einfache Schnellmikrobestimmungsverfahren und inzwischen noch festgestellte Möglichkeiten seiner anderweitigen Anwendung wird nachstehend berichtet. Im Zusammenhang damit wird überdies ein Destillationsverfahren beschrieben, das eine praktisch quantitative Erfassung selbst geringer Mengen leicht flüchtiger Aromastoffe im Destillat verbürgt.

A. Die Schnellmikrobestimmung einiger ungesättigter Aldehyde und Ketone

I. Citral

Gelegentlich war festzustellen, in welchem Ausmaß der einer Mischung beigemengte, verhältnismäßig geringfügige Anteil an reinem Citral innerhalb gewisser Zeitabstände abnahm. Organoleptische Vergleichsprüfungen genügten nicht und auch die Heranziehung verschiedener Jodzahlbestimmungsmethoden entsprach nicht ausnahmslos den Erwartungen. Eine angemessene Beurteilung wurde durch eine Anlehnung des Ermittlungsganges an die Jodzahlbestimmung nach *H. P. Kaufmann* und *L. Hartwig*[2] bzw. nach *W. Trappe*[3] ermöglicht. Als noch besser ge-

eignet erwies sich schließlich nach seiner zweckentsprechenden Abänderung ein Verfahren, das bereits 1935 die Faserstoffanalysenkommission der Zellstoff- und Papierchemiker und -ingenieure im FAK-Merkblatt Nr. 9[4] für eine titrimetrische Bestimmung des Furfurols vorgeschlagen hat. Schon vor Jahren untersuchten es *G. Jayme* und *P. Sarten*[5] auf seine Genauigkeit und fanden, daß es unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln bei der Bestimmung reinen Furfurols ziemlich genaue Werte liefert. Es zeigt verschiedene Vorteile (billig, wenig Zeit beanspruchend, beinahe unbegrenzte Haltbarkeit der Bromatlösung), ist allerdings an die genaueste Einhaltung gewisser Bedingungen gebunden.

Tabelle 1. Die Einwirkung der Temperatur

mg Citral gegeb.	°C	% Citral gef.
2,363	0	92,32
	10	93,22
	15	94,10
	20	95,15
	30	97,73

Zunächst wurden die günstigsten Voraussetzungen für Mikrobestimmungen des Citrals nach dem Prinzip dieses Verfahrens ermittelt.

Damit es nach Ansäuern der Bromierungsmischung zu keinen meßbaren Bromverlusten kommt, sind der Bromatlösung bei ihrer Bereitung 200 g Kaliumbromid je Liter zuzufügen.

Tabelle 2. Einfluß der Reaktionsdauer

mg Citral gegeb.	Bromierungsdauer in Minuten	% Citral gef.
2,4765	1	92,52
	4	92,82
	7,5	94,20
	10	94,59
	20	95,15
	30	95,77
	75	97,01
	120	97,80
	240	100,11

Die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von der Temperatur, der Reaktionsdauer und dem Bromatüberschuß muß eingehend berücksichtigt werden.

Die Tabelle 1 läßt erkennen: Verläuft die Mikrobestimmung nicht unter steter Kühlung der Ansätze im Eisbad oder im Eisschrank, so werden zu hohe Befunde erhalten. Die Ansätze sind deshalb bis unmittelbar vor Inangriffnahme der Titration gut zu kühlen, einzig für die kurze Dauer des unerläßlichen, gründlichen Durchschüttelns ist eine Unterbrechung der Kühlung zulässig. Als sehr vorteilhaft hat sich erwiesen, die zunächst noch mineralsäurefreien Ansätze erst nach ihrer Vorkühlung mit gleichfalls vorgekühlter Salzsäure anzusäuern.

Die Tabelle 2 zeigt den Einfluß der Reaktionsdauer auf die Ergebnisse der Bestimmungen. Er äußert sich zwar bei der Bestimmung des Citrals keineswegs so, wie etwa bei jener des Furfurols (nach *G. Jayme* und

P. Sarten[5]: Erhöhung des Befundes innerhalb 2 Stunden um 39,68%), darf jedoch nicht einfach vernachlässigt werden. Der Ansatz ist genau 4 Minuten nach dem Ansäuern mit Kaliumjodidlösung zu versetzen.

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, steigen die Analysenergebnisse mit Erhöhung des Bromatüberschusses an. Versuchsergebnissen zufolge ist bei Mikrobestimmungen allgemein der Zusatz an Bromid-Bromatlösung so zu bemessen, daß das nach Kaliumjodidzusatz freigesetzte Jod bei der Titration etwa 8 ml 0,01-n Natriumthiosulfatlösung verbraucht. Er läßt sich ohne weiteres durch eine orientierende Vorbehandlung ermitteln, bei einem annähernd bekannten Prozentgehalt der Einwaage auch berechnen.

Tabelle 3. Der Einfluß des Bromid-Bromatüberschusses

mg Citral gegeb.	Bromatüberschuß in ml	% Citral gef.
2,335	0,30	91,10
	0,44	92,63
	2,18	94,90
	4,75	96,33
	7,28	97,30
	9,80	98,22

Eine Beeinflussung des Reaktionsverlaufs durch das Tageslicht ließ sich nicht nachweisen. Direkte Einwirkung des Sonnenlichtes hat aber unbedingt zu unterbleiben. Am besten werden die Mischungen bis auf die kurze Zeit ihres Durchschüttelns während des Bromierungsvorganges und der Jodausscheidung im Dunkeln belassen.

Tabelle 4. Einwirkung des Lichtes

mg Citral gegeb.		% Citral gef. nach Verlauf der Reaktion im Dunkeln	bei Licht	Bemerkung
2,407	a)	90,64	93,38	bei Sonnenschein in Fensternähe
		90,59	92,79	
	b)	90,53	91,25	bei begrenzter Belichtung
	c)	91,67	91,67	

Reaktionsverlauf der Leerwertbestimmung bei a) und b) durchwegs im Dunkeln, bei c) unter begrenzter Belichtung.

Bezüglich des Salzsäurezusatzes ist zu beachten: Bei zu geringem Ansäuern kommt es im Verlauf der Titration zu keiner vollständigen Entfärbung, die Ansätze werden dann vielmehr grünstichig und das Ergebnis ist nicht mehr einwandfrei. Mit einem Zusatz von 10 ml 12,5%iger Salzsäure zu etwa 50 ml Ausgangsansatz wird dieser Nachteil umgangen, ohne daß irgend eine Störung infolge der Säurekonzentration zu befürchten wäre. Auf Grund der vorstehenden Befunde ist die Bestimmung in der nachfolgend umschriebenen Weise durchzuführen.

Arbeitsvorschrift

Reagenzien

Kaliumbromid-Bromatlösung, 0,02-n (0,2132 g $KBrO_3$ und 200 g KBr im Liter);

Natriumthiosulfatlösung, 0,01-n;

Kaliumjodatlösung, 0,01-n, zur Titerbestimmung der Thiosulfatlösung;

Ammoniummolybdatlösung, 8%ig: 8 g Ammoniummolybdat p. a. mit Wasser auf 100 ml lösen und die Lösung in eine braune Flasche abfiltrieren;

Kaliumjodidlösung, 15%ig;

Salzsäure, 12,5%ig;

Stärkelösung, 0,5%ig;

Alkohol, 75%ig;

Tetrachlorkohlenstoff, p. a.

Vornahme der Einwaagen

Beim Einwägen ist so wie in der I. Mitteilung[1] angeführt vorzugehen: Tropfenweise Einführung des Citrals in einen nach teilweiser Vorfüllung mit 75%igem Alkohol vorgewogenen Meßkolben, der nach neuerlichem Wägen sogleich bis zur Marke mit 75%igem Alkohol aufgefüllt wird. 5 ml dieser Lösung sollen etwa 1 bis 3 mg Citral enthalten.

Analysengang

Ein mit 40 ml Wasser, 2 ml Ammoniummolybdatlösung, 5 ml Tetrachlorkohlenstoff und, genau abgemessen, soviel 0,02-n Bromid-Bromatlösung beschickter 100-ml-Schliff-Erlenmeyer- oder -Sendtnerkolben, daß bei der abschließenden Rücktitration annähernd 8 ml 0,01-n Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden, ist zunächst in ein Eisbad oder einen Eisschrank einzustellen. Dem gut gekühlten Inhalt werden 5 ml alkoholische Citrallösung zugefügt. Nachdem noch einige Zeit weiter gekühlt wurde, ist der Ansatz mit 10 ml einer ebenfalls im Eisbad oder im Eisschrank vorgekühlten 12,5%igen Salzsäure anzusäuern, 15 Sekunden kräftig zu schütteln, genau 4 Minuten nach dem Ansäuern mit 1 ml Kaliumjodidlösung zu versetzen und neuerlich durch 15 Sekunden gut durchzuschütteln. Dann wird noch weitere 3 Minuten gekühlt und hierauf sofort wie in der I. Mitteilung[1] angegeben, aber bis zur vollen Entfärbung des wäßrigen *und* des CCl_4-Anteiles mit 0,01-n Natriumthiosulfatlösung titriert.

Ebenso ist unter Einsatz von 4 ml 0,02-n Bromid-Bromatlösung eine Leerwertbestimmung vorzunehmen, in deren Verlauf eine Kühlung des Ansatzes unterbleiben kann.

Zur Feststellung des Bedarfes an Bromid-Bromatlösung für die Hauptbestimmung dient eine orientierende Vorbestimmung.

Wenigstens vom Ansäuern bis zur Vornahme der Titration sind die Ansätze soweit als möglich der Lichteinwirkung zu entziehen.

Der jeweils erforderliche Zusatz an Bromid-Bromatlösung wird zwecks einwandfreier Bemessung am besten einer 10-ml-Halbmikronachfüllbürette mit seitlichem Glashahn und feinem Auslauf entnommen.

Berechnung

$$\% \text{ Citral} = \frac{(a - b) \cdot M}{4 \cdot E} \quad \text{bzw.} \quad \frac{(c \cdot d - 4\,b) \cdot M}{16 \cdot E} .$$

a = ml 0,01-n Natriumthiosulfatlösung, die der angewandte Zusatz an 0,02-n Bromid-Bromatlösung verbrauchen würde;
b = ml 0,01-n Natriumthiosulfatlösung, verbraucht im Verlauf der Rücktitration;
c = ml 0,01-n Natriumthiosulfatlösung, verbraucht von 4 ml 0,02-n Bromid-Bromatlösung im Verlauf der Leerwertbestimmung;
d = ml zugesetzte 0,02-n Bromid-Bromatlösung;
M = Molekulargewicht des Citrals;
E = mg Substanz je Einzelbestimmung.

Vergleichsweise sollte der Prozentgehalt des vorgelegenen Citrals unter anderem auch volumetrisch und gravimetrisch nach *E. Stahl*[6] sowie titrimetrisch nach *H. Hadorn*, *R. Jungkunz* und *K. W. Briefer*[7] ermittelt werden.

Für das erstgenannte, zur quantitativen Feststellung kleinster Mengen ätherischer Öle bestimmte Verfahren ist die sogenannte verbesserte „Karlsruher Apparatur" vorgeschrieben, die nach dem Prinzip der kontinuierlichen Wasserdampfdestillation arbeitet. Die abdestillierten ätherischen Öle sammeln sich in einer das Ablesen ihres Quantums gestattenden Meßkapillare mit $^1/_{200}$-Teilung an, können aber auch in eine wenig Pentan enthaltende Mikrovorlage abgelassen und nach Abdunsten des Lösungsmittels gravimetrisch bestimmt werden. Es zeigte sich, daß weder die eine noch die andere Möglichkeit für eine Bestimmung leicht flüchtiger Aromastoffe wie etwa des Citrals als geeignet gelten kann. Der Inhalt des Destillationskolbens weist ebenso wie der durch das Kreislaufrohr wandernde Destillatanteil unabhängig von der Dauer des Abdestillierens eindeutig Citralaroma auf. Je länger die Destillation vor sich geht, um so mehr muß auch mit einer teilweisen Verdunstung des leicht flüchtigen Anteiles von der sich in der Meßkapillare bildenden Ölsäule aus durch das Druckausgleichrohr gerechnet werden. Zu weiteren Verlusten an ätherischem Öl kommt es erst recht im Verlauf der gravimetrischen Bestimmung während des Ablaufenlassens der Ölsäule in die Vorlage und beim folgenden Entfernen des Pentans. Trotz sorgfältigen Vorgehens wurden nur etwa 60% des eingewogenen Citrals wiedergefunden, obwohl der Verlust im Falle einer unmittelbaren Einwägung des Citrals in das Pentan der Mikrovorlage nach vorsichtigem Abdunsten des Lösungsmittels durchschnittlich nur bei etwa 6% lag.

Die für die Feststellung kleiner Mengen ätherischen Öls in Gewürzen und Drogen vorgesehene Diffusionsmethode nach *H. Hadorn* und Mitarbeitern[7] erlaubte wohl eine bessere, aber doch keineswegs voll zufriedenstellende Bestimmung kleiner Citralmengen. In deren Verlauf wird dsa

in der Einwaage vorliegende ätherische Öl bei maximal 105° C in einem geschlossenen Apparat, der „Baseler Apparatur", mit Wasserdampf abdiffundiert, von Dichromat-Schwefelsäure absorbiert und oxydiert, dann abschließend titrimetrisch bestimmt. Wiedergefunden wurden so nur etwa 80 bis 84% des Citrals. Es treten z. B. während des im Trockenschrank bei 103 bis 105° C verlaufenden Diffusionsvorganges aus einer Kapillare Gasbläschen aus, die zweifellos Citral und selbst bei Einhaltung aller nur möglichen Vorsichtsmaßnahmen überdies in nicht unbedeutender Menge Dichromat-Schwefelsäurespuren mit sich reißen. Für größere Einwaagen beanspruchende Bestimmungen (etwa für die des Citralgehaltes einer Speisesäure) eignet sich die Baseler Apparatur überdies kaum, weil dann ein beträchtliches Quantum Wasser und dementsprechend nachträglich noch ein verhältnismäßig hoher Zusatz an Schwefelsäure nicht zu umgehen wäre.

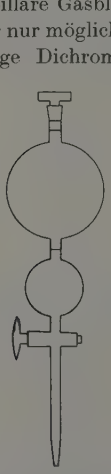


Abb. 1. Vorlage für das quantitative Abdestillieren geringer Mengen leicht flüchtiger Aromastoffe

Der unbefriedigende Verlauf dieser Vergleichsbestimmungen regte zur Ausarbeitung einer Methode an, auch geringfügige Mengen sehr leicht flüchtiger Aromastoffe beim Abdestillieren praktisch quantitativ im Destillate zu erfassen.

Das quantitative Abdestillieren geringer Mengen leicht flüchtiger Aromastoffe

Das nachfolgend mitgeteilte Destillationsverfahren erlaubt es ohne weiteres, den im Destillate nach Abschluß der Destillation vorliegenden Aromastoff mehrmals quantitativ zu bestimmen.

Man wägt z. B. Citral genau ein und löst es in soviel 75%igem Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff, daß 5 ml der Lösung 5 bis 15 mg der Einwaage enthalten.

5 ml der Lösung werden quantitativ in den bereits mit 5 ml gesättigter Natriumchloridlösung und 10 bzw. 5 ml Tetrachlorkohlenstoff beschickten 100-ml-Destillierkolben eines Parnas-Wagner-Apparates[8] eingebracht, der dann sofort einwandfrei an die Apparatur anzuschließen ist. Als erste Vorlage dient ein doppelbauchiger Scheidetrichter (Abb. 1).

Er faßt bis zu einer Markierung am mittleren Verbindungsrohre 50 ml, bis zu einer Eichung unterhalb des ihn oben abschließenden Schliffansatzes insgesamt 200 ml. In ihn ragt möglichst tief das unten spitz auslaufende Abflußrohr des Kühlers (freie Länge etwa 150 mm), so daß es in den Tetrachlorkohlenstoffanteil einer Vorfüllung (25 ml Tetrachlorkohlenstoff und 10 ml dest. Wasser) eintaucht. Der Schliffverschluß dieser Vorlage und ihr Ablaufhahn sind mit fettfreiem Schmiermittel (s. Mitt. I[1]) abzudichten.

Unmittelbar nach dem Anschluß des Destillierkolbens kann mit dem Abdestillieren begonnen werden. Das schon weitgehend vorgewärmte Wasser

im Dampfentwickler wird mittels starker Flamme innerhalb kurzer Zeit zum Sieden gebracht. Die Destillation soll so verlaufen, daß innerhalb 25 bis 35 Minuten vom Beginn der Dampfentwicklung an etwa 100 bis 120 ml Destillat übergehen. Einige Zeit zuvor ist der Wasserzufluß zum Kühler vorübergehend abzustellen, um im Kühlrohre etwa haften gebliebene Spuren Citral auszutreiben.

Nach Abschluß dieses Destillationsvorganges wird die erste Vorlage unter Vermeidung von Destillatverlusten gegen eine 10 ml Tetrachlorkohlenstoff und 5 ml Wasser enthaltende, 40 bis 45 ml fassende Eprouvette ausgetauscht. Das Abflußrohr des Kühlers muß wieder sofort in den Tetrachlorkohlenstoff eintauchen. Dann unterbricht man die Dampfentwicklung vorübergehend, damit der Tetrachlorkohlenstoff im Ablaufrohr zu dessen gründlicher Reinigung aufsteigt. Hierauf wird die Destillation rechtzeitig wieder in Gang gebracht und solange fortgesetzt, bis die Eprouvette 35 bis 40 ml enthält. Darin sind meist nur noch ganz geringe Mengen des ätherischen Öls. Der Inhalt wird quantitativ unter Nachspülen mit wenig Tetrachlorkohlenstoff in die bis dahin gut verschlossen gehaltene erste Vorlage übergeführt. Der in dieser daraufhin vorliegende Gesamtanteil an Tetrachlorkohlenstoff wird mit reinem Tetrachlorkohlenstoff auf 50 ml ergänzt und nach gutem Durchmischen mittels eines unten abgeplatteten Glasstabes bis auf einen ganz geringfügigen Rest in einen 50-ml-Meßkolben abgelassen. Auch dessen Schliff ist mit fettfreiem Schmiermittel abzudichten.

Weiterhin ist der in der Vorlage zurückgebliebene wäßrige Destillatanteil unter gleichzeitigem Abspülen des bis dahin in ihm belassenen Glasstabes mit dest. Wasser bis zur 200-ml-Marke aufzufüllen. Im Ablaufrohr der Vorlage zurückgebliebene Tetrachlorkohlenstoffanteile können vernachlässigt werden.

Für die quantitative Bestimmung des Citrals im Destillat ist dem Meßkolben ein bestimmter Tetrachlorkohlenstoffanteil und der Vorlage ein entsprechender wäßriger Destillatanteil zu entnehmen. Auch er enthält durchaus mitentscheidende Citralmengen, denn Citral löst sich leicht in Tetrachlorkohlenstoff, der wiederum in Wasser nicht völlig unlöslich ist.

Bestimmungsbeispiel

Es wurden je 2 Tropfen Citral (Gewicht 25,20 bzw. 24,56 mg) in Tetrachlorkohlenstoff auf je 25 ml gelöst, von diesen Lösungen jeweils 10 ml mittels einer Pipette quantitativ in den mit 5 ml gesättigter Natriumchloridlösung vorgefüllten Destillierkolben eingebracht und wie beschrieben abdestilliert.

Weiters wurden je 10 ml der Ausgangslösungen mit Tetrachlorkohlenstoff auf je 50 ml aufgefüllt. Von diesen verd. Lösungen fanden je 10 ml für unmittelbare Vergleichsbestimmungen des Citrals (unter Unterlassung eines vorherigen Abdestillierens) Verwendung.

Die Ansätze für die Bestimmung des Citralgehaltes im Destillat mittels Bromid-Bromatlösung enthielten vor ihrem Ansäuern mit 10 ml 12,5%iger Salzsäure je 40 ml des wäßrigen und je 10 ml des Tetrachlorkohlenstoff-Destillatanteiles, 2 ml Ammoniummolybdatlösung und 6,5 ml 0,02-n Bromid-Bromatlösung.

Für die Vergleichsbestimmungen wurden die Ansätze wie schon angegeben bereitet.

Aus den in Tabelle 5 zusammengefaßten Befunden ergibt sich ein im Verlaufe des Abdestillierens unvermeidlicher Verlust von maximal 2,47% Citral. Diese Differenz wurde im Verlaufe weiterer gleichartiger Bestimmungen nicht überschritten. In Anbetracht der kleinen abdestillierten Citraleinwaagen darf ein solcher Verlust zweifellos als annehmbar bezeichnet werden. Bestätigt wird dies durch einen Vergleich der eingetretenen Verluste mit jenen, die sich bei der Citralbestimmung nach *E. Stahl*[6] oder nach *H. Hadorn* und Mitarbeitern[7] ergaben.

Tabelle 5. Citralbestimmung mittels Bromid-Bromatlösung

mg Citral gegeb.	Destillationsdauer in Minuten	% Citral gef.	
		a) unmittelbar	b) im Destillate
2,0161	60	94,04	91,95
		94,23	92,14
		94,42	91,95
Gefunden % Citral im wäßrigen Destillatanteil allein:			6,97
1,9648	45	93,86	91,91
		94,05	92,49
		93,86	
Gefunden % Citral im CCl_4-Destillatanteil allein:			8,00
			82,54
		Summe...	90.54

W. Pilnik[9] teilt mit, daß er bei der fraktionierten Wasserdampfdestillation von 150 ml eines kaltgepreßten Citrusöles innerhalb 2 Stunden 140 ml wiedergewonnen hat. Natürlich verläuft das Abdestillieren von einfachem Citrusöl kaum gleichartig wie das von reinem Citral; unter Anwendung eines Destillierkolbens sowie einer Vorlage mit größerem Fassungsvermögen als 100 bzw. 200 ml und einer dadurch möglichen Verlängerung der Destillationsdauer dürfte aber das oben beschriebene Verfahren auch für das praktisch quantitative Abdestillieren flüchtiger ätherischer Öle mit Wasserdampf geeignet sein, die schwerer flüchtig sind als reines Citral.

Besonders hervorzuheben ist, daß das Destillat keiner Extraktion unterzogen werden muß, vielmehr unmittelbar auf seinen Citralgehalt geprüft werden kann.

Die Mikrobestimmung des Citrals mit Bromid-Bromatlösung hat selbstverständlich zur Voraussetzung, daß keine weiteren mit Brom reagierenden Verbindungen vorhanden sind. Für eine Ermittlung etwa des Citralgehaltes in einfachem Zitronenöl eignet sie sich nicht, weil

unter anderem auch die zwei Doppelbindungen des Hauptbestandteiles dieses Öles, des Limonens, durch Brom leicht abgesättigt werden. Es bestand deshalb noch Interesse an einem möglichst einfachen Bestimmungsverfahren, das in einem solchen Falle zur exakten Erfassung geringer Citralanteile führt.

Noch immer trifft ein im „Handbuch der Lebensmittelchemie"[10] enthaltener Vermerk zu, der hinsichtlich des Zitronenöls besagt: „Die Bestimmung des für den Geruch wichtigsten Bestandteiles Citral ist schwierig".

Es wurden zwar seit dem Abschlusse des vergangenen Jahrhunderts zahlreiche Bestimmungsmethoden für Citral vorgeschlagen, es handelt sich aber vorwiegend um Makrobestimmungen, und auch diese können nur sehr begrenzt als annehmbar anerkannt werden. Auch die innerhalb der letzten Jahre veröffentlichten, kolorimetrischen und papierchromatographischen Bestimmungsverfahren können keinen Anspruch auf absolute Zuverlässigkeit erheben. Das geht schon allein daraus hervor, daß die Mitteilungen sich häufig einzig auf erzielte unkontrollierbare Befunde und nicht auf Ergebnisse berufen, die bei Vergleichsbestimmungen mittels reinen Citrals erzielt wurden. Selbst diese müssen nicht unbedingt die besondere Eignung eines Verfahrens bestätigen. *W. L. Stanley*, *R. C. Lindwall* und *S. H. Vannier*[11] z. B. empfehlen für die Citralbestimmung in Lemongrasöl eine spezielle kolorimetrische Methode, die auf der Bildung eines grünen alkohollöslichen Komplexes beruht, den Citral mit einer Mischung von Vanillin und Piperidin in absolutem Alkohol gibt. Nach Angabe der genannten Autoren wurden von eingewogenen 10,46 mg Citral 10,53 mg wiedergefunden. Das Bestimmungsergebnis liegt somit über 100%, obwohl auch reines Citral kaum jemals 100%ig sein dürfte. Lemongrasöl enthält nun außer seinem Hauptbestandteil Citral noch weitere ebenfalls mit dem Reagens unter Farbbildung reagierende Bestandteile, wie Decylaldehyd und Geraniol. Die kolorimetrische Auswertung der sich einstellenden Verfärbung dürfte daher noch weniger, als die mit reinem Citral erzielte, den Tatsachen entsprechen. Wirklich einwandfreie Befunde lassen sich kaum erwarten.

Papierchromatographischen Bestimmungen geht eine Vorbehandlung voraus, die sich sehr oft an die bekannten, aber nicht einwandfreien Bestimmungsverfahren für Citral anlehnen. Auch sie verbürgen schon allein deshalb keine unbedingt zuverlässigen Ergebnisse.

Die vorwiegend in Frage kommenden Reagenzien (Natriumsulfit, Natriumhydrosulfit, Hydroxylamin, Semicarbazid, Phenylhydrazin) wurden auf ihre Eignung für eine mikrotitrimetrische Bestimmung des Citrals geprüft. Ein befriedigendes Ergebnis blieb ausnahmslos aus. Die Befunde lagen stets zu niedrig, der Farbumschlag zum Abschlusse der Titration

war nicht immer eindeutig feststellbar und immer wieder stellten sich nicht unbeträchtliche Streuungen ein. Erst mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurde unter den bereits mitgeteilten Bedingungen ein Erfolg erzielt. Die Citralbestimmung mit diesem Reagens ergibt zwar gleichfalls zu niedrige Befunde, weitgehende Streuungen bleiben aber immerhin aus.

II. Citronellal

Für die Mikrobestimmung des Citronellals erwiesen sich weder 2,4-Dinitrophenylhydrazin noch p-Nitrophenylhydrazin, Phenylhydrazin oder Phenylhydrazinhydrochlorid als geeignet. Mit diesen Reagenzien werden bei beträchtlichen Streuungen ausnahmslos zu niedrige Befunde erhalten.

Das in Tabelle 5 der I. Mitteilung[1] angeführte, bei der Bestimmung des Citronellals mittels Bromid-Bromatlösung erhaltene Resultat bedarf noch einer Erläuterung. Da im Citronellal die Doppelbindung viel weiter von der Carbonylgruppe entfernt liegt als die eine des Citrals, reagiert es auch weit intensiver als dieses mit Brom. Bekanntlich lagern sich Halogene um so langsamer an eine Doppelbindung an, je näher diese einer Carboxyl- oder einer Carbonylgruppe liegt. Infolgedessen werden bei Einhaltung des für Citral angegebenen Bestimmungsvorganges bei der Bromid-Bromatbestimmung des Citronellals zu hohe Ergebnisse erhalten. Zur Behebung dieses Nachteiles genügt es nicht, die Bromierungsdauer einfach zu kürzen.

Tabelle 6. Cintronellalbestimmung mittels Bromid-Bromatlösung unter Kürzung der Bromierungsdauer

mg gegeb.	Bromierungsdauer in Minuten	% Citronellal gef.
1,7088	4	106,26
	2	105,58
	1/2	103,75
	1/4	103,02
		bzw. 99,77

In diesem Falle kommt es nach Abschluß der Titration schon verhältnismäßig rasch wieder zu einer leichten Nachbläuung der Lösung. Selbst wenn man bis zum Anhalten ihrer Farblosigkeit in Abständen tropfenweise weiter Thiosulfatlösung zufügt, liegen die sich dann ergebenden Befunde noch immer zu hoch.

Zufriedenstellender verläuft die Bestimmung bei Ausschaltung der katalytischen Wirkung des Ammoniummolybdatzusatzes (Tabelle 7). Das veranlaßt aber wieder streuende Befunde und es wäre deshalb notwendig, sich an Mittelwerte zu halten. Vorteilhafter dürfte es sein, den für die Citralbestimmung mittels Bromid-Bromatlösung vorgesehenen Analysengang einzuhalten und die Bestimmungsergebnisse durch einen Korrekturfaktor richtigzustellen.

Tabelle 7. Citronellalbestimmung mittels Bromid-Bromatlösung mit und ohne Zusatz von Ammoniummolybdatlösung

mg gegeb.	% Citronellal gef.	Mittelwerte	Bemerkung
1,9860	105,14	105,14	mit $(NH_4)_2MoO_4$
	105,14		
	96,02	94,74	ohne $(NH_4)_2MoO_4$
	93,45		
1,9200	104,61	104,97	mit $(NH_4)_2MoO_4$
	105,33		
	93,57	94,55	ohne $(NH_4)_2MoO_4$
	97,14		
	92.94		

Brauchbare Werte ergeben sich mittels Hydroxylaminhydrochlorid (I. Mitteilung[1], Tabelle 4), jedoch nur unter der Voraussetzung weit höherer Einwaagen.

III. Zimtaldehyd

Mit dem Bromid-Bromatverfahren wurden zunächst selbst bei Zimmertemperatur (20° C) viel zu niedrige Ergebnisse erhalten. Die Doppelbindung liegt im Zimtaldehyd in α,β-Stellung zur Carbonyl- und überdies auch zu einer Phenylgruppe. Dies verursacht einen langsamen Verlauf der Bromaddition. Eine Ausdehnung der Bromierungsdauer bei Zimmertemperatur führt zwar allmählich zu einer Sättigung der Doppelbindung,

Tabelle 8. Zimtaldehydbestimmung mittels Bromid-Bromatlösung unter Ausdehnung der Bromierungsdauer auch bei Zimmertemperatur

mg gegeb.	Bromierungsdauer in Minuten	% Zimtaldehyd gef.	Bemerkungen
2,8000	4	24,19	unter Kühlung
		50,73	bei Zimmertemperatur
	10	51,20	unter Kühlung
	30	58,46	unter Kühlung
			bei Zimmertemperatur
3,0032	10	69,54	mit Ammoniummolybdat
	25	73,13	mit Ammoniummolybdat
	30	69,87	ohne Ammoniummolybdat
	105	102,20	mit Ammoniummolybdat
	125	108,70	ohne Ammoniummolybdat
5,1456	10	69,70	bei Zimmertemperatur
	25	78,40	bei Zimmertemperatur
	100	83,91	bei Zimmertemperatur

doch gleichzeitig verläuft nebenbei eine weitgehende Oxydation so, daß sich auch unter Einhaltung gleicher Bedingungen ein annähernder Zeitpunkt des Reaktionsabschlusses nicht feststellen läßt.

Tabelle 9. Zimtaldehydbestimmung mittels Bromid-Bromatlösung unter Zusatz von Quecksilber(II)-acetat

mg gegeb.	Bromierungsdauer in Minuten	% Zimtaldehyd gef.	Bemerkungen
3,8560	5	56,64	bei Zimmertemperatur
	30	101,75	
3,0832	5	56,01	bei Zimmertemperatur
	15	88,39	
	20	94,55	
	25	*97,44*	

W. Walisch und *M. R. T. Ashworth*[12] fanden selbst im Verlauf ihrer vollautomatischen, coulometrischen, bromometrischen Mikrotitrationen, daß in derartigen Fällen Bestimmungen schwierig und Befunde ungenau sind. Dieser Nachteil läßt sich jedoch durch den katalytischen Einfluß von Quecksilber(II)-acetat beheben. Es bewirkt eine wesentliche Beschleunigung der Bromanlagerung.

Arbeitsvorschriften

Reagenzien

2,5%ige Quecksilber(II)-acetatlösung in Eisessig;
2-n Natriumacetatlösung;
überdies außer der Ammoniummolybdatlösung und dem Tetrachlorkohlenstoff die unter I. angegebenen Reagenzien.

Analysengang

In einen 40 ml dest. Wasser enthaltenden 100-ml-Erlenmeyer- oder -Sendtnerkolben mit Schliff ist 0,02-n Bromid-Bromatlösung in einer durch eine orientierende Vorbestimmung oder annähernde Berechnung ermittelten und genau abgemessenen Menge (der verbleibende Überschuß soll etwa 8 ml 0,01-n Natriumthiosulfatlösung verbrauchen) einzubringen. Dann wird die Innenwandung des Kolbens mit 4 oder 5 ml Wasser abgespült und weiter das Brom durch Zugabe von 2 ml 2-n Salzsäure freigesetzt. Nach Ablauf von mindestens 2 Minuten werden — und zwar wieder unter Abspülung der Innenwandung des Kolbens — noch 30 ml Wasser, einige Zeit danach zur Abstumpfung der frei zurückgebliebenen Mineralsäure 5 ml 2-n Natriumacetatlösung, hierauf 10 ml $2^1/_2$%ige Quecksilber(II)-acetatlösung und z. B. 5 ml der zu untersuchenden Lösung zugefügt. Von diesem Zeitpunkt an bleibt die Mischung genau 25 Minuten bei Zimmertemperatur im Dunkeln stehen. Sie wird dann mit 3 ml 15%iger Kaliumjodidlösung unter Umschwenken versetzt und nach weiteren 3 Minuten bis zu ihrer vollen Entfärbung mit 0,01-n Natriumthiosulfatlösung titriert.

Gleichartig ist eine Leerwertbestimmung unter Einsatz von 4 ml 0,02-n Bromid-Bromatlösung und 5 ml Alkohol in der als Lösungsmittel angewandten Konzentration auszuführen. Bromierungsdauer 5 Minuten.

Berechnung

$$\% \text{ Zimtaldehyd} = \frac{(a - b) \cdot M}{2 \cdot E} \text{ bzw. } \frac{(c \cdot d - 4\,b) \cdot M}{8 \cdot E}.$$

a = ml 0,01-n Natriumthiosulfatlösung, die der angewandte Zusatz an 0,02-n Bromid-Bromatlösung verbrauchen würde;
b = ml 0,01-n Natriumthiosulfatlösung, verbraucht im Verlaufe der Rücktitration;
c = ml 0,01-n Natriumthiosulfatlösung, verbraucht von 4 ml der 0,02-n Bromid-Bromatlösung im Verlaufe der Leerwertbestimmung;
d = ml zugesetzte 0,02-n Bromid-Bromatlösung;
M = Molekulargewicht des Zimtaldehyds;
E = mg Substanz je Einzelbestimmung.

IV. Mesityloxyd

Die Feststellung des Prozentgehaltes an Mesityloxyd verlief bei gleichartigem Vorgehen wie im Verlaufe der Citralbestimmung mittels Bromid-Bromatlösung (Reaktion unter Kühlung; Bromierungsdauer 4 Minuten) einwandfrei, obwohl sich die Doppelbindung auch in diesem Falle in α,β-Stellung zur Carbonylgruppe befindet. Der β-Kohlenstoff der Doppelbindung steht gleich dem im Citronellal noch mit zwei Methylgruppen in Verbindung; es liegt nahe, diesen Umstand mit der beschleunigten Bromaufnahme in Zusammenhang zu bringen.

Tabelle 10. Mesityloxydbestimmung mittels Bromid Bromatlösung

mg gegeb.	% Mesityloxyd gef.
1,8160	94,54
	95,08

V. Furfurol

Tabelle 11. Mikrobestimmung des Furfurols

mg gegeb.	% Furfurol gef. mittels		Bemerkung
	a) $KBr \cdot KBrO_3$	b) $(NO_2)_2C_6H_3NHNH_2$	
0,9270	102,34	—	bei 15° C
	103,77		
0,5880	*101,53*	—	unter Kühlung
	100,59		
0,7520	—	99,82	24 Std. Kühlung
		98,87	
		98,87	
0,9270	—	100,06	2 Std. Zimmertemperatur
		99,80	

Die Bestimmung des Furfurols mittels Bromid-Bromatlösung ergibt unter Einhaltung des für Citral vorgesehenen Verfahrens etwas höhere Werte als die Mikrobestimmung mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazin.

VI. L-Ascorbinsäure

Sehr zufriedenstellend geht die Mikrobestimmung der L-Ascorbinsäure mittels Bromid-Bromatlösung bei Einhaltung des für die Ermittlung des Citrals angegebenen Verfahrens vor sich. Die sich auf 4 Minuten erstreckende Bromierungsdauer reicht offenbar eben für die Oxydation der L-Ascorbinsäure zur Dehydroascorbinsäure aus.

Die Untersuchung erstreckte sich auf L-Ascorbinsäure „Merck".

Tabelle 12. L-Ascorbinsäurebestimmung mittels Bromid-Bromatlösung

mg gegeb.	% L-Ascorbinsäure gef.	Bemerkung
1,5260	102,73	bei Zimmertemperatur
	99,80	unter Kühlung
1,1742	100,20	bei Zimmertemperatur, HCl gekühlt
	99,69	unter Kühlung

B. Die Schnellmikrobestimmung weiterer ungesättigter Verbindungen

I. Alkene

Die ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe reagieren ebenso wie die Cykloalkene verhältnismäßig langsam mit Brom. Es kommt dabei — u. a. in Abhängigkeit von der Temperatur — neben der Addition auch zu einer Substitution des Halogens oder auch zu einer Autoxydation, sodaß sich ein Abschluß des Reaktionsverlaufes kaum feststellen läßt. Ermöglicht wird das jedoch auch in diesen Fällen durch die katalytische Einwirkung von Quecksilber(II)-acetet.

Beispiel 1: *α-Methyl-β-äthyläthylen (2-Penten n, techn.).*

Tabelle 13. α-Methyl-β-äthyläthylenbestimmung mittels Bromid-Bromatlösung

mg gegeb.	Bromierungsdauer	% Penten gef.	Bemerkungen
		a) Mit Bromid-Bromatlösung allein	
1,8538	4 Minuten	66,57	bei Zimmertemperatur
		65,94	

(Fortsetzung der Tabelle 13)

mg gegeb.	Bromierungsdauer	% Penten gef.	Bemerkungen
2,0744	60 Minuten	77,53	bei Zimmertemperatur
	120 „	83,70	
	240 „	93,09	
	480 „	102,10	
1,4752	60 Minuten	66,13	unter Kühlung
	120 „	69,76	
	210 „	78,57	
	360 „	80,72	
	26 Stunden	122,65	
	b) Unter Zusatz von Quecksilber(II)-acetat		
2,1488	5 Minuten	66,04	bei Zimmertemperatur
	15 „	66,85	
	20 „	68,51	
	25 „	*69,32*	
	30 „	*69,32*	
	60 „	71,48	

Beispiel 2: *Octen*

Tabelle 14. Octenbestimmung mittels Bromid-Bromatlösung

mg gegeb.	Bromierungsdauer	% Octen gef.	Bemerkungen
	a) Mit Bromid-Bromatlösung allein		
1,9792	4 Minuten	73,54	bei Zimmertemperatur
	10 „	78,29	
	30 „	86,60	wiederholt geschüttelt
	60 „	90,87	
2,8320	70 Minuten	68,98	
	120 „	73,94	unter Kühlung
	180 „	75,13	
	300 „	82,07	mit $(NH_4)_2MoO_4$
		79,49	ohne $(NH_4)_2MoO_4$
	21 Stunden	93,53	ohne $(NH_4)_2MoO_4$
	24 „	110,45	mit $(NH_4)_2MoO_4$
	29 „	117,20	
	b) Unter Zusatz von Quecksilber(II)-acetat		
2,1472	5 Minuten	95,84	bei Zimmertemperatur
	10 „	97,93	
	15 „	99,20	
	20 „	99,77	
1,9408	15 Minuten	99,42	bei Zimmertemperatur
	20 „	99,71	
	25 „	99,42	
	60 „	106,93	

Beispiel 3: *Cyklohexen*

Tabelle 15. Cyklohexenbestimmung mittels Bromid-Bromatlösung unter Zusatz von Quecksilber(II)-acetat

mg gegeb.	Bromierungsdauer in Minuten	% Cyklohexen gef.	Bemerkungen
2,2736	5	95,21	bei Zimmertemperatur, dem Ansatz das $Hg(C_2H_3O_2)_2$ zuletzt zugegeben
	10	94,67	
	15	96,48	
	20	96,48	
	25	97,03	
2,4048	10	94,52	bei Zimmertemperatur, dem Ansatz die Cyklohexenlösung zuletzt zugesetzt
	15	94,52	
	20	95,34	
	25	95,85	
	30	97,24	
	60	99,28	

Bei der Mikrobestimmung der Alkene mittels Bromid-Bromatlösung unter Zusatz von Quecksilber(II)-acetat erwies sich als empfehlenswert, zur Umsetzung des freien Broms jeweils 5 ml Kaliumjodidlösung zuzufügen.

II. Terpene

Beispiel: *Limonen*

Die Bestimmung des Limonens mittels Kaliumbromid-Bromatlösung mußte unter Kühlung vorgenommen werden, andernfalls lagen die Befunde zu hoch.

Tabelle 16. Limonenbestimmung mittels Bromid-Bromatlösung

mg gegeb.	% Limonen gef.	Bemerkung
2,0720	106.92	bei Zimmertemperatur
2,2520	97,31	gekühlt
1,8020	*96,12*	volle Kühlung
	96,25	

Es läßt sich auch z. B. der Limonengehalt von Zitronenöl feststellen, wenn von dem mittels Bromid-Bromatlösung erhaltenen Wert der Citralgehalt des Öles (mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazin bestimmt) als Limonen berechnet in Abzug gebracht wird.

III. Ungesättigte Alkohole

Beispiel: *Allylalkohol*

Eine wäßrige Lösung von Allylalkohol reagiert unter Kühlung mit Bromid-Bromatlösung innerhalb 4 Minuten selbst ohne Mitwirkung von Ammoniummolybdat der Theorie entsprechend.

Tabelle 17. Allylalkoholbestimmung mittels Bromid-Bromatlösung

mg gegeb.	% Allylalkohol gef.	Bemerkung
1,0720	98,84	mit $(NH_4)_2MoO_4$
	98,84	
	99,12	ohne $(NH_4)_2MoO_4$
	99,39	

IV. Ungesättigte Carbonsäuren

Für die quantitative Mikrobestimmung höherer ungesättigter Carbonsäuren mit nur einer Doppelbindung genügt bei Zimmertemperatur bereits eine Einwirkungsdauer des freigesetzten Broms von 5 Minuten; um die Fettsäuren mit zwei oder gar drei Doppelbindungen gleichartig zu titrieren, muß die Bromierungsdauer dagegen beträchtlich ausgedehnt werden.

a) Ölsäure

Wie aus Tabelle 18 hervorgeht, steigt die Bromaufnahme zunächst allmählich etwas an, bei längerem Stehenlassen der Ansätze liegt aber schließlich wieder etwas mehr freies Brom vor.

Tabelle 18. Ölsäurebestimmung mittels Bromid-Bromatlösung

mg gegeb.	Bromierungsdauer in Minuten	% Ölsäure gef.
5,3296	5	98,09
	30	99,38
	75	101,67
	120	101,97
	18 Std.	99,64
4,2928	5	99,61
	30	99,92
	75	101,21
	120	101,85
	19 Std.	98,96

b) Elaidinsäure

Bei Elaidinsäure waren die Befunde nach einer Bromierung durch 5 und durch 15 Minuten übereinstimmend, erst eine längere Bromeinwirkung führte zu einer Erhöhung der Werte.

Tabelle 19. Elaidinsäurebestimmung mittels Bromid-Bromatlösung

mg gegeb.	Bromierungsdauer in Minuten	% Elaidinsäure gef.	Bemerkung
4,0940	5	95,41 95,41	mit $(NH_4)_2MoO_4$
4,7080	5	94,68 94,68	ohne $(NH_4)_2MoO_4$
	15	94,68	
	60	97,21	

c) Erucasäure

Während sich bei der Bestimmung von Elaidinsäure die Unterlassung der Zugabe von Ammoniummolybdat kaum bemerkbar machte, fiel sie bei der von Erucasäure stärker ins Gewicht. Bei Zusatz des Katalysators stimmten die Befunde unabhängig davon überein, ob durch 5 oder durch 60 Minuten bromiert wurde.

Tabelle 20. Erucasäurebestimmung mittels Bromid-Bromatlösung

mg gegeb.	Bromierungsdauer in Minuten	% Erucasäure gef.	Bemerkung
4,6120	5	88,41	mit $(NH_4)_2MoO_4$
	60	88,41	
	5	85,69	ohne $(NH_4)_2MoO_4$
	15	86,78	

d) Sorbinsäure

An der Sorbinsäure besteht jetzt größeres Interesse und man findet deshalb in den Fachzeitschriften immer wieder neue, sich auf ihre Bestimmung beziehende Vorschläge.

Brom wird von dieser Säure auch innerhalb längerer Einwirkung nicht der theoretischen Berechnung entsprechend gebunden, da sie konjugierte Doppelbindungen enthält und die eine Doppelbindung außerdem noch in α,β-Stellung zur Carboxylgruppe steht.

Tabelle 21. Sorbinsäurebestimmung mittels Bromid-Bromatlösung

mg gegeb.	Bromierungsdauer in Minuten	% Sorbinsäure gef.
2,1480	4	63,60
		62,88
		63,60
2,1840	5	68,08
	30	72,84
	60	73,27

Dieser Nachteil kann jedoch ebenso wie bei der Bestimmung des Zimtaldehyds durch Zusatz von Quecksilber(II)-acetat unterbunden werden. Die für Zimtaldehyd angegebene Analysenvorschrift ist im allgemeinen auch in diesem Falle genau einzuhalten, für die Bromierung können jedoch eventuell bereits 5 Minuten hinreichen. Bei Zusatz von nur 5 ml 2,5%iger Quecksilber(II)-acetatlösung wäre allerdings eine längere Einwirkung unerläßlich.

Tabelle 22. Sorbinsäurebestimmung mittels Bromid-Bromatlösung unter Zusatz von Quecksilber(II)-acetat

mg gegeb.	Bromierungsdauer in Minuten	% Sorbinsäure gef.	Bemerkung
			$Hg(C_2H_3O_2)_2$
1,7260	5	94,11	10 ml
		94,91	
1,7830	5	93,71	10 ml
1,6560	5	95,02	10 ml
	30	*97,02*	
1,6560	5	90,51	5 ml
	30	94,36	
	90	*98,36*	
1,7260	5	85,88	5 ml
	30	90,16	
	75	*97,32*	

e) Linolsäure

Die Bromierung höherer ungesättigter Carbonsäuren mit zwei oder drei Doppelbindungen verläuft, wie schon angedeutet, nur sehr langsam. Die Mikrobestimmung dieser Fettsäuren ist in gleicher Art wie bei Fett-

säuren mit nur einer Doppelbindung durchaus möglich, nicht aber eine Schnellmikrobestimmung wie bei Sorbinsäure, denn Quecksilber(II)-acetat schränkt ihre Dauer keineswegs ein.

Tabelle 23. Linolsäurebestimmung mittels Bromid-Bromatlösung

mg gegeb.	Bromierungsdauer in Minuten	% Linolsäure gef.	Bemerkung
4,5628	5	84,76	
	30	87,76	
	75	88,37	
	150	91,35	
	18 Std.	*94,35*	
2,8620	5	47,57	mit $Hg(C_2H_3O_2)_2$ ohne $(NH_4)_2MoO_4$
	5	56,76	mit $Hg(C_2H_3O_2)_2$ und $(NH_4)_2MoO_4$

j) Linolensäure

Bei Linolensäure verläuft die Bromaddition merklich noch träger als bei Linolsäure, die Reaktionsdauer wäre deshalb zur Sicherheit zu verlängern.

Tabelle 24. Linolensäurebestimmung mittels Bromid-Bromatlösung

mg gegeb.	Bromierungsdauer in Minuten	% Linolensäure gef.	Bemerkung
2,2064	5	76,83	ohne $Hg(C_2H_3O_2)_2$
	30	80,56	
	75	81,59	
	150	82,93	
	18 Std.	83,33	
2,2080	5	34,33	mit $Hg(C_2H_3O_2)_2$, ohne $(NH_4)_2MoO_4$
	5	46,91	mit $(NH_4)_2MoO_4$
	75	46,91	ohne $(NH_4)_2MoO_4$

C. Mikrojodzahlbestimmung

Wie schon die vorstehenden Anführungen erkennen lassen, kann das Bromid-Bromatverfahren auch zur Mikrobestimmung der Jodzahl von Fetten und Ölen herangezogen werden. Welche Zeit dies beansprucht, hängt von der Konstitution der jeweils vorliegenden ungesättigten Fett-

säuren ab. Für die Jodzahlbestimmung der nicht trocknenden Öle genügt z. B. bereits eine Wartefrist von 2 bis 5 Stunden, die der halbtrocknenden und erst recht die der trocknenden Öle bedingt eine längere Bromierungsdauer. Versuche, diese zu begrenzen, verliefen vorläufig erfolglos.

a) Rizinusöl (Jodzahl 82 bis 90)

Bei Rizinusöl sind für die Jodzahlbestimmung 2 Stunden hinreichend.

Tabelle 25. Mikrojodzahlbestimmung von Rizinusöl mittels Bromid-Bromatlösung

mg gegeb.	Bromierungsdauer in Minuten	Jodzahl	Bemerkung
2,4944	4	80,43	
4,3652	*120*	*86,65*	
	240	86,56	
4,3700	4	80,13	
	120	85,03	
	210	85,55	ohne $(NH_4)_2MoO_4$

b) Olivenöl (Jodzahl 75 bis 94)

Für die Jodzahlbestimmung von Olivenöl ist eine längere Bestimmungsdauer angezeigt.

Tabelle 26. Mikrojodzahlbestimmung von Olivenöl mittels Bromid-Bromatlösung

mg gegeb.	Bestimmungsdauer in Minuten	Jodzahl
3,9460	5	71,55
	30	76,67
	75	77,94
	120	81,11
3,8660	4	70,68
	120	83,70
	240	*85,00*

c) Sojabohnenöl (Jodzahl 114 bis 138)

Das gleiche wie für Olivenöl gilt hinsichtlich des zeitlichen Verlaufes der Bromaddition auch für Sojabohnenöl.

Tabelle 27. Mikrojodzahlbestimmung von Sojaöl mittels Bromid-Bromatlösung

mg gegeb.	Bromierungsdauer in Minuten	Jodzahl	Bemerkung
2,6660	4	116,03	
	240	122,63	
	300	*127,76*	
2,5960	20 Std.	127,67	ohne $(NH_4)_2MoO_2$
		128,15	mit $(NH_4)_2MoO_4$

d) Lebertran (Jodzahl 150 bis 175)

Die Jodzahlbestimmung von Lebertran verläuft innerhalb 20 Stunden noch nicht einwandfrei.

Tabelle 26. Mikrojodzahlbestimmung von Lebertran mittels Bromid-Bromatlösung

mg gegeb.	Bromierungsdauer in Minuten	Jodzahl	Bemerkung
4,1552	5	89,57	mit H_3BO_3
	15	107,70	
	45	120,31	ohne $(NH_4)_2MoO_4$
	105	123,59	
	180	125,04	
2,6700	120	128,32	mit $(NH_4)_2MoO_4$
	140	132,57	
	300	141,05	
2,6620	300	141,44	
	20 Std.	*144,26*	mit $(NH_4)_2MoO_4$
		143,34	ohne $(NH_4)_2MoO_4$
2,6720	8	50,11	mit $Hg(C_2H_3O_2)_2$
	20	61,53	
	60	105,57	

e) Leinöl (Jodzahl 171 bis 195)

Die Jodzahlbestimmung von Leinöl liefert erst nach 20 Stunden angenäherte Werte.

Tabelle 27. Mikrojodzahlbestimmung von Leinöl mittels Bromid-Bromatlösung

mg gegeb.	Bromierungsdauer in Minuten	Jodzahl	Bemerkung
1,3600	4	97,61	Leinöl I
	30	117,13	
	45	134,31	
	60	147,27	
	120	151,83	
	26 Std.	*168,17*	
5,3600	20 Std.	*159,28*	Leinöl II
		158,71	

Zusammenfassung

Die Mikrobestimmung ungesättigter Verbindungen mittels Bromid-Bromatlösung und jodometrischer Rücktitration des Bromüberschusses wurde hinsichtlich ihrer Anwendungsmöglichkeiten eingehend geprüft. Sie ist einfach durchführbar, beansprucht wenig Zeit und gibt bei Einhaltung bestimmter Bedingungen durchaus annehmbare Resultate. Ein Verfahren zur praktisch quantitativen Abtrennung leicht flüchtiger Aromastoffe durch Destillation und mehrmaliger Mikrotitration im Destillat wird angegeben.

Summary

The micro-determination of unsaturated compounds by means of bromide-bromate solution and iodometric back-titration of the excess bromine was studied in detail with regard to the possibilities of application. The procedure is simple to carry out, and consumes but little time, and yields entirely acceptable results if certain conditions are carefully observed. A method is given for the practical separation of easily volatile aromatic materials by distillation and repeated micro-titration in the distillate.

Résumé

Le microdosage des composés non saturés au moyen d'une solution de bromure-bromate et dosage iodométrique en retour de l'excès de brome a été mis à l'épreuve pour ses possibilités d'application. Il est d'une exécution simple, exige peu de temps et donne en observant des conditions précises, des résultats tout à fait acceptables. On donne un procédé de séparation quantitative pratique des substances parfumées facilement volatiles, par distillation, et leur microtitrage répété dans le distillat.

Literatur

[1] *V. Hamann* und *A. Herrmann*, Dtsch. Lebensmitt.-Rdsch. **56**, 95, 133 (1960).

[2] *H. P. Kaufmann* und *L. Hartwig*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2554 (1937).

[3] *W. Trappe*, Biochem. Z. **296**, 180 (1938).
[4] Papierfabrikant **33**, 225 (1935).
[5] *G. Jayme* und *P. Sarten*, Biochem. Z. **308**, 109 (1941); **310**, 1 (1941).
[6] *E. Stahl*, Mikrochem. **40**, 367 (1953).
[7] *H. Hadorn*, *R. Jungkunz* und *K. W. Briefer*, Mitt. Lebensmitt.-Untersuch.-Hyg. **45**, 71, 200 (1954).
[8] *J. K. Parnas* und *R. Wagner*, Z. analyt. Chem. **114**, 261 (1938).
[9] *W. Pilnik*, Mitt. Lebensmitt. Untersuch.-Hyg. **46**, 229 (1955).
[10] Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. IV. Berlin: J. Springer. 1939. S. 838.
[11] *W. L. Stanley*, *R. C. Lindwall* und *S. H. Vannier*, Agric. Food Chemistry **6**, 858 (1959).
[12] *W. Walisch* und *M. R. T. Ashworth*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 497.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Schlesischen Technischen Hochschule Gliwice und der Analytischen Anstalt der Pädagogischen Hochschule Katowice, Polen

Turbidimetrische Bestimmung von Kalium und Ammonium nebeneinander mit Natriumtetraphenylborat*

Von

Zbigniew Gregorowicz und **Franciszek Buhl**

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 1. Juli 1960)

Seit *Wittig* und Mitarbeiter[1] feststellten, daß Natriumtetraphenylborat als gravimetrisches Reagens zur Bestimmung von Kalium angewendet werden kann, wurden viele Publikationen über die analytische Brauchbarkeit dieses Reagens veröffentlicht. Diese Publikationen wurden unter anderen durch *Mukoyama*[2], *Sykes*[3,4] und *Buzàs*[5] gesammelt besprochen. Außerdem wurden auch volumetrische, turbidimetrische, potentiometrische, amperometrische, flammenphotometrische und andere Methoden ausgearbeitet. *J. De La Rubia-Pacheco* und *F. Blasco-Lòpez Rubio*[6] bestimmten turbidimetrisch Kalium in Abwesenheit störender Ammonium-, Cäsium- und Rubidiumionen. Diese bilden ebenso wie Kaliumionen mit Kalignost (Natriumtetraphenylborat) schwer lösliche Niederschläge.

In einer Arbeit von *Erdey* und Mitarbeitern[7] über die volumetrische Bestimmung von Nitrationen mit Kalignost wurde festgestellt, daß sich unter bestimmten Bedingungen ein sehr feinkristalliner Niederschlag von Ammoniumtetraphenylborat bildet. Das führte zu der Vermutung, es könnte möglich sein, eine turbidimetrische Methode zur schnellen, getrennten bzw. gemeinsamen Bestimmung von Kalium und Ammonium in kleineren Mengen als in der Maßanalyse auszuarbeiten.

* Gewidmet Frau Dozent *J. Świętosławska*, Institut für allgemeine Chemie in Warszawa.

Experimenteller Teil

Geräte

Die Messungen wurden mit dem visuellen Pulfrich-Photometer der Firma Zeiss, Jena, bei Anwendung von C-Küvetten (0,497 cm) und des Lichtfilters S 47 durchgeführt.

Reagenzien

1. Ammoniumchloridstammlösung, 0,1 mg NH_4^+/ml;
2. Ammoniumchloridlösung, 0,001-n;
3. Kaliumchloridstammlösung, 0,1 mg K^+/ml;
4. Kaliumchloridlösung, 0,001-n.
5. Gummiarabicum, 0,1%ige Lösung;
6. Kalignostlösung: 2,5 g Natriumtetraphenylborat werden in 50 ml dest. Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 0,5 g Aluminiumoxyd (für chromatographische Zwecke) 15 Minuten durchgeschüttelt und filtriert.

Aus den ersten Untersuchungen ging hervor, daß die Kalium- bzw. Ammoniumtetraphenylboratniederschläge verhältnismäßig ziemlich schnell zu Boden sinken. 2 ml 0,1%iges Gummiarabicum genügen zur Stabilisierung der Suspension in 25 ml Lösung. Größere Mengen des Schutzkolloides vergrößerten die Beständigkeit der Suspension nicht und hatten auch keinen Einfluß auf die Extinktionswerte.

Zur Feststellung des Einflusses der Zeit auf die Extinktionswerte wurden in 25-ml-Meßkölbchen verschiedene Mengen Kaliumchloridstammlösung mit 2 ml Schutzkolloid versetzt. Die Lösung wurde bis auf etwa 20 ml verdünnt, tröpfchenweise 2 ml Kalignostlösung zugegeben und geschüttelt. Das Kölbchen wurde dann mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt und nochmals durchgemischt. Die Extinktionsmessungen wurden in Abständen von 5 Minuten durchgeführt. Aus der Tabelle 1 ergibt sich, daß man die Messungen nach 25 Minuten ausführen soll.

Tabelle 1. Abhängigkeit der Extinktionswerte von der Zeit

mg K	Zeit in Minuten								
	0	5	10	15	20	25	30	35	40
	E_K								
0,2	0,29	0,29	0,29	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
0,6	0,53	0,53	0,52	0,52	0,51	0,50	0,50	0,50	0,50
1,0	0,74	0,73	0,72	0,71	0,70	0,69	0,69	0,69	0,69

Einfluß des Mediums auf die Dispersion des Kaliumtetraphenylborats

In der Literatur gibt es Meinungsverschiedenheiten bezüglich des geeigneten Fällungsmediums. Wir überprüften den Einfluß von Salzsäure,

Essigsäure und Natronlauge auf den Extinktionswert. Lösungen von je 0,2 mg K^+ wurden in 10-ml-Meßkölbchen mit 1 ml Salzsäure, Essigsäure bzw. Natronlauge verschiedener Konzentrationen versetzt, um möglichst kleine, gleichmäßig dispergierte Kristalle zu erhalten. Dann wurde

Tabelle 2. Einfluß des Mediums auf den Extinktionswert

Serie	E_K						
	HCl		CH_3COOH		H_2O	NaOH	
	0,1-n	0,01-n	0,1-n	0,01-n		0,1-n	0,01-n
1	0,24	0,51	0,35	0,48	0,54	0,52	0,54
2	0,25	0,56	0,36	0,49	0,51	0,51	0,53
3	0,26	0,55	0,35	0,48	0,55	0,51	0,53
4	0,25	0,54	0,35	0,48	0,53	0,51	0,53

1 ml Schutzkolloid zugegeben, die Lösung auf etwa 8 ml verdünnt und 1 ml Kalignostlösung zugetropft. Dann wurde geschüttelt und mit dest. Wasser bis zur Marke ergänzt. Die Extinktionswerte wurden nach 25 Minuten gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt und zeigen, daß es am günstigsten ist, die Extinktionsmessungen in neutralen oder natron-alkalischen Lösungen durchzuführen.

Ermittlung der Eichkurven

Ammonium- und Kaliumstammlösungen wurden in 25-ml-Meßkölbchen mit 2 ml Schutzkolloid versehen, mit dest. Wasser bis auf etwa 20 ml verdünnt und gemischt. Dann wurden 2 ml Kalignostlösung zugetropft, die Lösung geschüttelt und mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt. Die Extinktionswerte wurden nach 25 Minuten gemessen. Die Ergebnisse zeigt das Diagramm der Abb. 1, aus dem man sieht, daß die Kalium- und Ammoniumtetraphenylboratsuspensionen innerhalb der Grenzen der von uns untersuchten Konzentrationen ($K^+ = 0{,}1$ bis 1 mg; $NH_4^+ = 0{,}05$ bis 0,5 mg/25 ml) dem Lambert-Beerschen Gesetz entsprechen. Die einem Extinktionswert

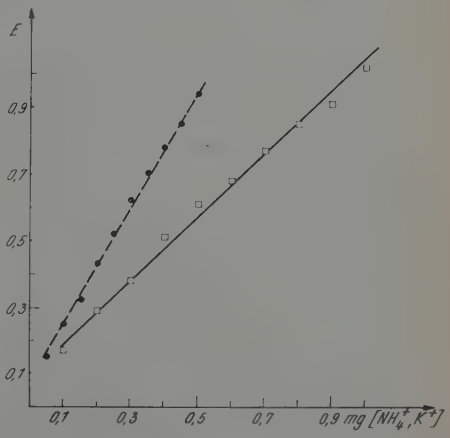


Abb. 1. Abhängigkeit der Extinktionswerte von der Menge des Ammoniums und Kaliums. ● - Werte für Ammonium, □ = Werte für Kalium

jeweils entsprechenden Kaliummengen sind nahezu zweimal größer als die betreffenden Ammoniummengen, wie es dem fast zweimal größeren Atomgewicht des Kaliums gegenüber dem Gewicht des Ammoniumradikals entspricht. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, Kalium und Ammonium nach Ermittlung der Eichkurven für äquimolare Lösungen gleichzeitig zu bestimmen. Diese Lösungen wurden auf ähnliche Weise wie bei der Ermittlung der oben angegebenen Eichkurven zubereitet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in dem Diagramm der Abb. 2 dargestellt.

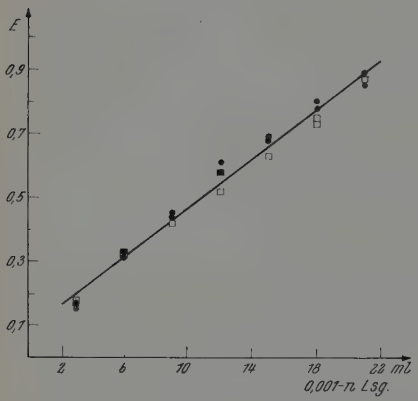


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktionswerte von der Menge äquimolarer Ammonium- und Kaliumlösung. ● = Werte für Ammonium, □ = Werte für Kalium

Bestimmung von Ammonium und Kalium in Gemischen

Wir bestimmten in gleicher Weise wie bei der Ermittlung der Eichkurven die Gesamtmenge an Ammonium- und Kaliumgrammäquivalenten pro Milliliter 0,001-n Lösung. Anschließend wurde für dieselbe Probemenge die Konzentration an Kalium bestimmt und aus der Differenz die Konzentration in Ammonium berechnet.

Die Abtrennung des Ammoniums vom Kalium erfolgte durch 10 Minuten langes Erwärmen in 50-ml-Bechergläsern mit 1 ml 0,1-n Natronlauge fast bis zum Sieden. Nach dem Abkühlen bringt man die Lösung in 25-ml-Meßkölbchen und verfährt weiter wie oben angegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Bestimmung von Ammonium und Kalium in Gemischen

Gegeben		Gefunden					
ml 0,001-n KCl	ml 0,001-n NH_4Cl	ml 0,001-n $KCl + NH_4Cl$		ml 0,001-n KCl		ml 0,001-n NH_4Cl	
3	18	20	19,8	2,5	2,5	17,5	17,5
6	15	21	19,8	6,2	6,2	14,8	13,6
9	12	20,6	19,8	9	9	11,6	10,8
12	9	20,8	19,8	12,1	11,9	8,7	7,9
15	6	21	19,5	14	14	7	5,5
18	3	21,3	20,3	18,4	17,7	2,9	2,6

Die Kalium- und Ammoniummengen ergeben sich aus folgenden Formeln:

$$\text{mg } K^+ = 0{,}039 \cdot V,$$

$$\text{mg } NH_4^+ = 0{,}018 \cdot V.$$

V bezeichnet das aus den Eichkurven für äquimolare (0,001-n Lösungen) ermittelte Volumen in Milliliter.

Der Einfluß fremder Ionen ist wesentlich. Daher muß man für Lösungen, die störende Ionen enthalten, die Eichkurven bei Anwesenheit dieser Ionen ermitteln.

Wir danken Herrn Dipl.-Ing. *W. Karmiński* für die Synthese des Kalignost und Frl. *J. Tokarska* für ihre Hilfe bei dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Es wurde eine turbidimetrische Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Kalium und Ammonium in 0,001-n Lösungen mit Kalignost ausgearbeitet. Wiewohl Fremdionen wesentlichen Einfluß auf die Ergebnisse haben, lassen sich bei genauer Einhaltung der Arbeitsvorschrift reproduzierbare Werte erzielen.

Summary

A method has been worked out for the simultaneous determination of potassium and ammonium in 0.001 N solutions by means of kalignost. Although foreign ions exert a considerable influence on the results, reproducible values can be secured provided the procedure is followed with proper care.

Résumé

On a élaboré une méthode turbidimétrique pour le dosage simultané du potassium et de l'ammonium dans des solutions 0,001 N avec le kalignost. Bien que des ions étrangers aient une influence sensible sur les résultats, on peut atteindre des valeurs reproductibles en observant exactement le mode opératoire.

Literatur

[1] *G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert* und *P. Raff*, Ann. Chem. **563**, 110 (1949).
[2] *T. Mukoyama*, Kagaku no Ryôiki **10**, 103 (1956); Chem. Abstr. **51**, 17611 (1957).
[3] *A. Sykes*, Ind. Chemist **31**, 245 (1955).
[4] *A. Sykes*, Ind. Chemist **32**, 164 (1956).
[5] *I. Buzás*, Magyar Kém. Lapja **14**, 251 (1959).
[6] *J. De La Rubia-Pacheco* und *F. Blasco-López-Rubio*, Ref. Z. analyt. Chem. **149**, 144 (1956); Inform. Quim. analit. **9**, 1 (1955).
[7] *L. Erdey, L. Polós* und *Z. Gregorowicz*, Talanta **3**, 6 (1959).

Aus dem chemischen Laboratorium der Neunkircher Eisenwerk A. G. Neunkirchen/Saar

Mikroanalyse von Eisen und Stahl. I. Silicium

B. Photometrische Bestimmung als Silikomolybdänblau

Von

S. Meyer und O. G. Koch

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 29. Juli 1960)

Gegenüber der photometrischen Bestimmung des Siliciums als Silikomolybdänsäure[1] weist das Molybdänblauverfahren den Vorteil der höheren Farbstabilität und Empfindlichkeit bei allerdings größerem Zeitbedarf auf. Das nachfolgend beschriebene Verfahren findet daher vor allem bei der Bestimmung kleinerer Gehalte, Verwendung kleinerer Einwaagen und bei erhöhten Ansprüchen auf die Farbstabilität Anwendung.

Das Molybdänblauverfahren fand in einigen Arbeiten zur mikroanalytischen Bestimmung von Silicium in Stahl[2] und Nickellegierungen[3,4] Anwendung. Die Überprüfung verschiedener makrochemischer Vorschriften, die sich teilweise nicht bewährten[5] oder bei zwar verhältnismäßig kurzer Analysenzeit eine zu geringe Farbstabilität aufwiesen[6], führte zu einem Verfahren[7], das zufriedenstellende Ergebnisse lieferte und für die Übertragung in den Mikromaßstab geeignet erschien.

Gegenüber der vorhin erwähnten Arbeit[2] weist das hier beschriebene Verfahren eine Reihe von Vorteilen auf. Das dort[2] als Reduktionsmittel verwendete Zinn(II)-chlorid hat den Nachteil, daß diese Arbeitsweise auf Stähle beschränkt ist, die sich in verd. Schwefelsäure lösen, während mit dem hier angewendeten Ammoniumeisen(II)-sulfat-Oxalsäure-Verfahren auch andere Säuren als Lösungsmittel verwendet werden können. Darüber hinaus ist das hier beschriebene Verfahren von größerer Genauigkeit und ermöglicht die Bestimmung noch kleinerer Siliciumgehalte. Auch gestatten die Varianten der Arbeitsvorschrift die Anwendung verschieden großer Einwaagen, deren Größe der vorliegenden Probe-

menge angepaßt werden kann. Schließlich sind in der anderen Arbeit[2] Küvettensonderausführungen mit kleinem Lösungsvolumen erforderlich, während hier die handelsüblichen Küvetten Anwendung finden.

In der nachfolgenden Arbeitsvorschrift sind die optimalen Säurekonzentrationen angeführt und es empfiehlt sich, diese nach Möglichkeit einzuhalten. Die entwickelte Farbe ist bis 19 Stunden stabil[7]. Das Extinktionsmaximum des Silikomolybdänblaukomplexes liegt unter den hier angegebenen Arbeitsbedingungen bei 810 nm. Zur Erzielung der höchsten Empfindlichkeit ist die Verwendung eines Spektralphotometers zur Messung der Extinktion bei der genannten Wellenlänge erforderlich, da der Meßwert mit einem Filterphotometer niedriger ist und beispielsweise beim Elko II-Photometer (Zeiss) mit Filter S 75 um rund 50% tiefer liegt.

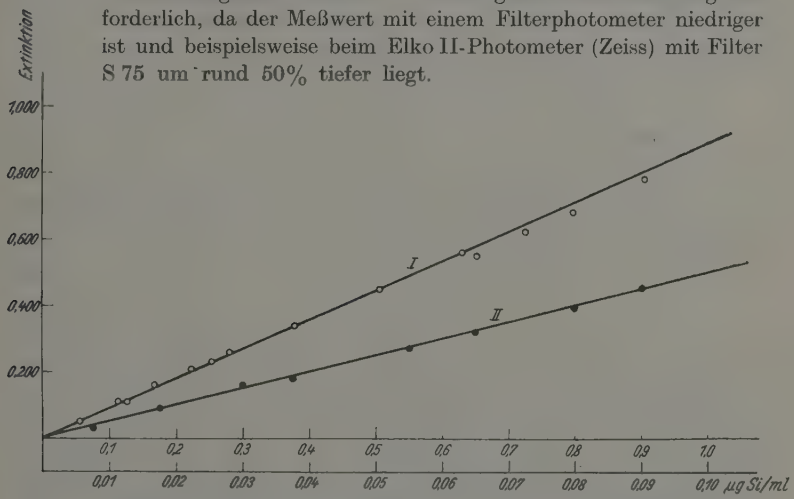


Abb. 1. Eichkurven zur photometrischen Bestimmung von Silicium in Eisen und Stahl als Silikomolybdänblau. Beckman DU Spektralphotometer, 810 nm; Eichkurve I: 0,1 bis 1,0 µg Si/ml, 1-cm- oder 5-cm-Küvette; Eichkurve II: 0,01 bis 0,10 µg Si/ml, 5-cm-Küvette

Für die Aufstellung der Eichkurven (s. Abb. 1) und die Wahl der für die vorliegende Probemenge entsprechenden Vorschrift gilt das bereits in der vorhergehenden Arbeit[1] Gesagte. Zur Aufstellung der Eichkurve mit dem Bereich von 0,002 bis 0,04% Si (Eichkurve II) verwendet man Verdünnungen einer Stammlösung, die mit Hilfe eines Normalstahles höheren Siliciumgehaltes hergestellt wird. Bei der Herstellung der Verdünnungen ist darauf zu achten, daß hierzu eine Mischsäure derselben Acidität Verwendung findet, wie sie bei der Analyse einer Stahlprobe im aliquoten Teil der Probelösung, der dem Farbansatz zugeführt wird, vorliegt. Zu diesem Zweck löst man einen Normalstahl nach der Vorschrift für $E = 100$ mg auf und verdünnt die aufgefüllte Probelösung zehnfach mit einer verd. Mischsäure ($\sim$ 58 ml Mischsäure mit Wasser auf 500 ml

aufgefüllt). Der Farbansatz wird nach Vorschrift für *E* - 100 mg durchgeführt, wobei man steigende Volumina der Normalstahllösung verwendet und gleichzeitig das auf 25 ml fehlende Volumen an verd. Mischsäure zufügt. Die Eichkurvenreihe ist an einem Beispiel mit einem Normalstahl mit 0,36% Si in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1. Eichkurvenreihe für den Bereich 0,004 bis 0,04% Si, Normalstahl 0,36% Si

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Stahllösung* ml	25	22	18	15	10	8	5	2	0
Verd. Mischsäure ml...	0	3	7	10	15	17	20	23	25
% Si	0,036	0,032	0,026	0,022	0,014	0,012	0,007	0,003	0,000

* Zehnfach mit verd. Mischsäure verdünnt.

Bei der Bestimmung von Siliciumgehalten im Bereich der Eichkurve für 0,002 bis 0,04% Si (Eichkurve II), sowie bei Einwaagen von 1 bis 10 mg muß ein Reagenzienblindwert in Abzug gebracht werden.

Arbeitsvorschrift

Reagenzien

Mischsäure, 50 ml Wasser + 20 ml HCl (d = 1,19) + 6,5 ml HNO_3 (d = 1,40), mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt;

Ammoniummolybdat, 2,5%ige wäßrige Lösung;

Oxalsäure, 4%ige wäßrige Lösung;

Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung; 6 g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ werden in 50 ml Wasser und 1,0 ml 5%iger H_2SO_4 gelöst und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

Apparatur

Beckman DU-Spektralphotometer.

Einwaage: 100 mg

100 mg Stahl werden in einem 200-ml-Meßkolben in 26 ml Mischsäure unter Erwärmen gelöst, nach Zusatz von 40 ml Wasser 5 Minuten aufgekocht, abgekühlt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Man entnimmt zweimal 25 ml Probelösung (A und B) und gibt sie jeweils in einen trockenen 100-ml-Erlenmeyerkolben.

Kolben A

Zu den 25 ml Probelösung gibt man 10 ml Ammoniummolybdatlösung, mischt gut durch und läßt 20 Minuten stehen. Danach versetzt man mit 10 ml Oxalsäurelösung, mischt, fügt sofort 5 ml Ammonium-

eisen(II)-sulfatlösung hinzu und mischt erneut gut durch (Lösung A). Lösung A wird nun sofort in einer 1-cm- oder 5-cm-Küvette unter Verwendung von Lösung B als Bezugslösung bei 810 nm (Filter S 72 mit Elko II-Photometer, Zeiss) photometriert (Eichkurve I oder II).

Kolben B

Man versetzt die Probelösung hintereinander mit 10 ml Oxalsäurelösung, 10 ml Ammoniummolybdatlösung und 5 ml Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung, wobei nach jedem Reagenszusatz gut durchgemischt wird (Lösung B). Kolben B (Blindlösung) wird während der 20 Minuten Wartezeit von Kolben A angesetzt.

$$\% \text{ Si} = \frac{\mu\text{g Si/ml} \cdot 40}{E}.$$

E = Einwaage in Milligramm.

Einwaage: 50 mg

50 mg Stahl werden in einem 100-ml-Meßkolben in 13 ml Mischsäure gelöst, 20 ml Wasser hinzugefügt, aufgekocht, abgekühlt, mit Wasser zur Marke aufgefüllt und wie bei E = 100 mg fortgefahren.

$$\% \text{ Si} = \frac{\mu\text{g Si/ml} \cdot 20}{E}.$$

Einwaage: 25 mg

Die Probe wird in einem 30-ml-Becherglas mit aufgesetztem Uhrglas in 6,5 ml Mischsäure gelöst, nach Zusatz von 10 ml Wasser aufgekocht, abgekühlt, in einen 50-ml-Meßkolben übergeführt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die Farbenentwicklung führt man in einem trockenen 50-ml-Erlenmeyerkolben durch und verwendet hierzu 12,5 ml Probelösung, 5 ml Ammoniummolybdatlösung, 5 ml Oxalsäurelösung und 2,5 ml Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung, wobei man wie oben angeführt verfährt.

$$\% \text{ Si} = \frac{\mu\text{g Si/ml} \cdot 10}{E}.$$

Einwaage: 10 mg

Man löst die Probe wie bei E = 25 mg mit 3 ml Mischsäure und 5 ml Wasser. Nach dem Auffüllen in einem 25-ml-Meßkolben fährt man wie bei E = 25 mg fort. Ein Reagenzienblindwert wird in Abzug gebracht.

$$\% \text{ Si} = \frac{\mu\text{g Si/ml} \cdot 5}{E}.$$

Einwaage: 1 bis 2 mg

1 bis 2 mg Stahl löst man in einem Spitzbecher[8] mit aufgesetzter Kühlerkugel mit 0,6 ml Mischsäure auf dem Mikrouniversalheizblock

nach *Gorbach*[8], fügt 1 bis 2 ml Wasser hinzu und kocht auf. Nach dem Abkühlen wird die Probelösung in einem Meßzylinder mit Wasser auf 5 ml aufgefüllt. Zur Herstellung der Lösung A verwendet man einen aliquoten Teil von 2,5 ml, fügt 1 ml Ammoniummolybdatlösung hinzu und läßt 20 Minuten stehen. Danach versetzt man mit 1 ml Oxalsäurelösung, 0,5 ml Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung, 10 ml Wasser und photometriert in einer 5-cm-Küvette gegen Lösung B. Lösung B stellt man analog wie oben angegeben her. Ein parallel durchgeführter Reagenzienblindwert wird in Abzug gebracht (Eichkurve I).

$$\% \text{ Si} = \frac{\mu\text{g Si/ml} \cdot 0{,}606}{E} .$$

Anwendungsbereich: für Einwaagen von 10 bis 100 mg 0,02 bis 0,4% Si (1-cm-Küvette, Eichkurve I) und 0,004 bis 0,04% Si (5-cm-Küvette, Eichkurve II); für Einwaagen von 1 bis 2 mg 0,02 bis 0,4% Si (5-cm-Küvette, Eichkurve I).

Zeitbedarf: etwa 40 Minuten für eine Einzelbestimmung mit Blindwert.

Ergebnisse

Ein Normalstahl wurde nach der oben angeführten Arbeitsvorschrift analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die mittlere Abweichung der Einzelbestimmungen vom Mittelwert entspricht — auf den mittleren Teil des Eichkurvenbereiches bezogen — einem relativen Fehler von ± 2,4%, die Abweichung vom Sollwert einem solchen von ± 4%.

Tabelle 2. Mikroanalytische Bestimmung von Si in Stahl

Einwaage mg	Sollwert % Si	Gefunden % Si Mittelwert*	Mittlere Abweichung der Einzelbestimmungen vom Mittelwert % Si	Abweichung vom Sollwert % Si
100	0,112	0,120	± 0,004	+ 0,008
50	0,112	0,114	± 0,003	+ 0,002
25	0,112	0,119	± 0,003	+ 0,007
10	0,112	0,121	± 0,003	+ 0,009
2	0,112	0,114	± 0,003	+ 0,002
1	0,112	0,104	± 0,010	— 0,008
—**	0,026**	0,028	± 0,001	+ 0,002

* Jeweils aus fünf Einzelbestimmungen.

** Durch Verdünnen der Probelösung eines Normalstahles mit 0,36% Si.

Hinsichtlich der Beurteilung der genannten relativen Fehler gelten auch hier die bereits in der vorhergehenden Arbeit[1] gebrachten Ausführungen.

Herrn *H. Siffrin* danken wir für die sorgfältige Durchführung der Versuche.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur mikroanalytischen Bestimmung von Silicium in Eisen und Stahl mit Einwaagen von 1 bis 100 mg für Gehalte von 0,004 bis 0,4% Si beschrieben. Das Silicium wird photometrisch als Silikomolybdänblau bestimmt. Der Zeitbedarf für eine Einzelbestimmung beträgt etwa 40 Minuten, der relative Fehler im Mittel ± 2,4 bis 4%.

Summary

A method is described for the microanalytical determination of silicon in iron and steel with samples of 1 to 100 mg for contents of 0.004 to 0.4% silicon. The silicon is determined photometrically as silicomolybdate blue. About 40 minutes is required for a single determination: the relative error averages ± 2.4 to 4%.

Résumé

On décrit un procédé de dosage micro-analytique du silicium dans le fer et dans l'acier sur des prises d'essai de 1 à 100 mg pour des teneurs de 0,004 à 0,4% de silicium. On dose le silicium par photométrie à l'état de bleu de silicomolybdène. Un dosage demande environ 40 minutes, l'erreur relative est en moyenne de ± 2,4 à 4%.

Literatur

[1] *S. Meyer* und *O. G. Koch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1961**, 82.
[2] *E. J. Vaughan* und *C. Whalley*, J. Iron Steel Inst. **155**, 535 (1947).
[3] *W. Gann*, Z. analyt. Chem. **150**, 254 (1956).
[4] *G. Eckert*, Z. analyt. Chem. **162**, 408 (1958).
[5] *H. Wölk*, Arch. Eisenhüttenwes. **25**, 333 (1954).
[6] *W. F. Sanders* und *C. H. Cramer*, Analyt. Chemistry **29**, 1139 (1957).
[7] *T. R. Andrew* und *C. H. R. Gentry*, Analyst **81**, 339 (1956).
[8] *G. Gorbach*, Mikrochemisches Praktikum. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1956.

Aus dem Privatlaboratorium des Verfassers*

Der Stabofen, ein Hilfsmittel der Mikrochemie. I

Eine einfache Methode zur Konzentration von Chromatogrammflecken

Von

Harald Reimers

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Juli 1960)

Zum Nachweis oder zur Identifizierung papierchromatographisch isolierter Substanzen dienen fast ausschließlich Farbreaktionen. Ob eine beliebige Reaktion als Nachweisreaktion geeignet ist, hängt in erster Linie von ihrer Empfindlichkeit bzw. ihrer Grenzkonzentration ab. Soweit es sich im Sinne der „klassischen" Chemie um Reaktionen gelöster Stoffe, das heißt um Reaktionen im dreidimensionalen Raum handelt, ist die Dimension dieses Grenzwertes mg/ml bzw. μg/ml. Wird diese Konzentration unterschritten, so muß — um die Reaktion durchzuführen zu können — die Substanz auf irgend eine Weise konzentriert werden.

Im Falle der Papierchromatographie liegen die Verhältnisse insofern anders, als die Substanz — wenn man die Stärke des Papiers vernachlässigt — auf einer zweidimensionalen Fläche verteilt ist, auf der die Reaktion durchgeführt werden soll.

Dementsprechend ist die Dimension der Grenzkonzentration mg/cm^2 oder besser μg/cm^2.

Wird diese Grenzkonzentration unterschritten, so ist die Reaktion nicht durchführbar, weil keine einfache, allgemein und schnell durchführbare Methode zur Konzentrierung von Chromatogrammflecken bekannt ist.

Alle bisher beschriebenen Methoden beruhen auf einer Elution und anschließender Verdunstung durch einen kalten[1,2] oder warmen[3] Luftstrom. Sie konnten sich nicht durchsetzen, weil zu ihrer Durchführung

* Adresse: Köln-Weidenpesch, Monheimerstr. 26.

spezielle und teilweise recht komplizierte Apparaturen und ein großer Zeitaufwand erforderlich sind, sofern es sich nicht um Lösungsmittel mit sehr niedrigem Dampfdruck handelt. Wie leicht einzusehen ist, steigt der Zeitaufwand sehr stark mit abnehmendem Dampfdruck des Lösungsmittels an. So benötigte *Oertel*[1] z. B. beim Lösungsmittelgemisch Methanol-Essigester (1 : 1, Kp. 62°) 30 Minuten, beim Lösungsmittelgemisch Benzol-Cyklohexan (1 : 1, Kp. 77,8°) bereits 4 Stunden, um eine Konzentrierung durchzuführen.

Mit Hilfe des nachfolgend beschriebenen „Stabofens" kann diese Operation in einfacher Weise schnell und sicher durchgeführt werden. Das Prinzip des Stabofens ist, daß die Substanz mit Hilfe eines Lösungsmittels in eine beheizte Zone eluiert wird, wo dann das Lösungsmittel verdampft. Auf diese Weise wird aus einem runden Fleck ein waagrechter

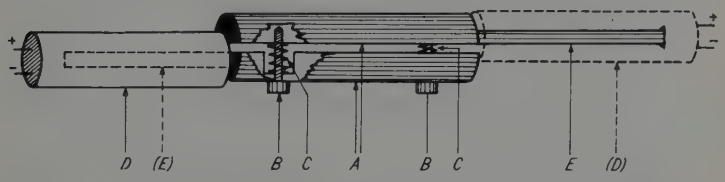


Abb. 1. Stabofen

Strich erhalten. Die Breite des Striches ist hauptsächlich von der Ofentemperatur abhängig. Die besten Ergebnisse werden erzielt, wenn die Temperatur des Ofens etwa 5 bis 10° über dem Siedepunkt des Lösungsmittels liegt. Das aufsteigende Verfahren ist dem absteigenden vorzuziehen, sofern es sich nicht um höher siedende Lösungsmittel handelt, die durch die aufsteigende warme Luft vorgewärmt werden. Die Länge des Striches ist durch die Breite des aus dem Chromatogramm ausgeschnittenen Papierstreifens gegeben. Schneidet man den Papierstreifen so, daß er an einem Ende den (runden) Chromatogrammfleck enthält und sich am anderen Ende verjüngt, so kann der Substanzstreifen erheblich verkürzt werden (s. Abb. 3).

Durch Kombination beider Maßnahmen gelingt es — wie im experimentellen Teil ausführlich gezeigt wird — die Konzentration und damit die Empfindlichkeit fast aller papierchromatographischen Reaktionen um den Faktor 10^2 zu steigern.

Dieses sonst universell anwendbare Verfahren muß in zwei Fällen modifiziert werden. Wenn es sich um Substanzen handelt, die sich beim Siedepunkt des niedrigst siedenden Lösungsmittels thermisch zersetzen, kann man zum Ziel gelangen, wenn man das Verfahren in einem Unterdruckgefäß durchführt.

Handelt es sich um eine luftempfindliche Substanz, so kann die Anreicherung in indifferenten Gasen durchgeführt werden.

Der Stabofen (Abb. 1) besteht aus zwei D-förmigen Heizstäben (*A*) aus gut wärmeleitendem Material — wir verwenden Kupfer —, die stufenlos regelbar geheizt werden können. Die Heizstäbe sind durch zwei Schrauben (*B*) — am geeignetsten sind sogenannte Imbusschrauben — zusammengehalten. Durch Federn (*C*), die um die Schrauben gelegt sind, wird erreicht, daß sich die Stäbe beim Öffnen der Schrauben auseinander bewegen, so daß der Papierstreifen mühelos entfernt werden kann. Die Beheizung erfolgt entweder durch eingelegte Heizspiralen oder einfacher durch handelsübliche Lötkolben-Heizelemente (*D*), die über die in der Verlängerung angebrachten runden Wärmeleitstäbe (*E*) geschoben werden.

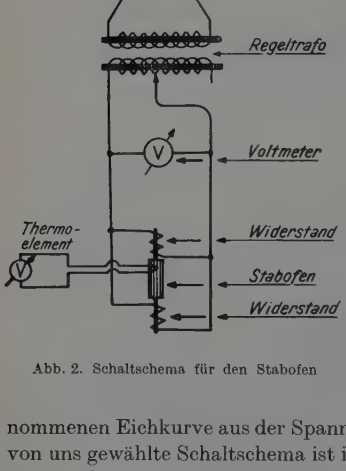


Abb. 2. Schaltschema für den Stabofen

Mit Hilfe eines vorgeschalteten Regeltransformators oder eines Schiebewiderstandes kann die Spannung des Heizstromes stufenlos verändert werden. Dadurch wird die Temperatur des Ofens dem Siedepunkt des zu verdampfenden Lösungsmittels angepaßt. Sie soll etwa 5 bis 10° C darüber liegen. So erhält man die schärfsten „Substanzstriche". Es empfiehlt sich, die Temperatur mit einem Thermoelement entweder laufend zu kontrollieren oder auf Grund einer einmal aufgenommenen Eichkurve aus der Spannung des Heizstromes zu ermitteln. Das von uns gewählte Schaltschema ist in der Schaltskizze (Abb. 2) dargestellt.

Arbeitsvorschrift

Die Lage der anzureichernden Substanz auf dem Papier wird — wenn möglich — durch Behandlung eines Parallelchromatogrammes mit einem Gruppenreagens festgestellt. Man schneidet dann einen Streifen in beliebiger Richtung so aus dem unbehandelten Chromatogramm, daß sich die Substanz an dem einen Ende dieses Streifens befindet, und schneidet dessen mittlere Zone keilförmig zu, wie dies aus der Abb. 3 ersichtlich ist. Der schmale Bereich des Papierstreifens wird durch Anziehen der Imbusschrauben zwischen die beiden auf geeignete Temperatur vorgeheizten Stäbe des Ofens eingespannt. Das untere Ende wird in die Elutionsflüssigkeit eingehängt, die die Substanz in die dem Ofen unmittelbar be-

nachbarte Zone wäscht, wo das Lösungsmittel verdampft. Der Vorgang ist je nach Lösungsmittel und R_f-Wert meist nach etwa 30 Minuten beendet, wovon nicht einmal 5 Minuten auf die reine Arbeitszeit entfallen. Auf diese Weise kann eine Konzentrierung im Verhältnis von 1 : 100 ohne Schwierigkeiten erreicht werden.

In einer Versuchsreihe, deren Ergebnis in der Abb. 3 wiedergegeben ist, wurden 0,3 mg, 0,03 mg und 0,003 mg Cu^{2-} als Sulfat auf das Papier gebracht und konzentriert. Die Größe der Flecken vor der Konzentrierung betrug etwa 400 mm²: das heißt, die Konzentration betrug 0,8, 0,08

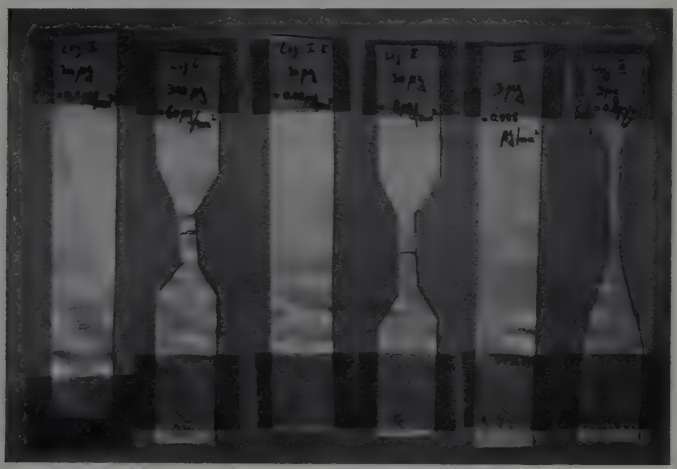


Abb. 3. Konzentrierung von 300, 30 und 3 μg Cu^{+2}

bzw. 0,008 μg mm². Die Fläche der durch die Konzentrierung erhaltenen Streifen betrug 4 mm², was einer Konzentration von 80, 8 und 0,8 μg mm² entspricht. Die Identifizierung des Cu^{2-} wurde mit NH_3 durchgeführt. Während die Reaktion mit NH_3 bei den nicht konzentrierten Flecken mit 0,3 mg (entsprechend 0,8 μg mm²) noch positiv, mit 0,03 mg (entsprechend 0,08 μg mm²) bereits eindeutig negativ war, verlief sie bei den konzentrierten Proben mit 0,003 mg (entsprechend 0,8 μg mm²) noch positiv. Die Nachweisgrenze für die Reaktion des Cu^{2-} mit NH_3 — eine Reaktion, die hier selbstverständlich nur als Modellreaktion für alle Farbreaktionen steht — wurde also um den Faktor 10^{-2} herabgesetzt.

Zusammenfassung

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit von Reaktionen — besonders Farbreaktionen — im Bereich der Papierchromatographie wird vor-

geschlagen, einen keilförmig verjüngten Streifen aus dem Chromatogramm auszuschneiden. Mit Hilfe eines näher beschriebenen Stabofens wird das aus dem breiten Streifenteil auf- oder absteigende Lösungsmittel im schmalen Teil des Streifens kontinuierlich verdampft, so daß die Substanz auf einer kleinen Fläche angereichert wird.

Eine hundertfache Anreicherung und damit eine entsprechende Steigerung der Empfindlichkeit ist in kurzer Zeit zu erzielen.

Summary

In order to enhance the sensitivity of reactions — especially color reactions — in the field of paper chromatography, it is proposed that a wedge-shaped tapered strip be cut from the chromatogram. With the aid of a rod furnace, which is described in detail, the solvent which is ascending or descending from the broader part of the strip is continuously volatilized in the smaller part of the strip, so that the substance is accumulated into a small area. A hundred-fold accumulation, and hence a corresponding increase in the sensitivity can be secured in a short time.

Résumé

Pour augmenter la sensibilité des réactions — en particulier celle des réactions colorées — on propose, dans le domaine relatif à la chromatographie sur papier, de découper une petite bande cunéiforme dans le chromatogramme. Au moyen d'un four à bâtonnet, précédemment décrit, on fait évaporer continuellement le solvant qui s'est élevé ou qui est descendu de la partie élargie de la bande jusqu'à la partie étroite, de sorte que la substance se trouve accumulée sur une petite surface. On peut obtenir en peu de temps un enrichissement de cent fois et ainsi une augmentation correspondante de la sensibilité.

Literatur

[1] *G. W. Oertel*, Naturwiss. **43** (1), 18 (1956).
[2] *W. S. Reith*, Nature **179**, 580 (1957).
[3] *F. G. Tryhorn* und *A. S. Curry*, Nature **178**, 1180 (1956).

Aus dem Privatlaboratorium des Verfassers*

Der Stabofen, ein Hilfsmittel der Mikrochemie. II

Eine einfache Methode zur Übertragung einer Substanz oder eines Substanzgemisches von einem Chromatogramm auf den Startpunkt eines anderen

Von

Harald Reimers

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Juli 1960)

Bei der Trennung eines Substanzgemisches in der ein- oder zweidimensionalen Chromatographie ist es nicht immer möglich, alle Substanzen quantitativ voneinander zu trennen. Dann ist die Anwendung eines weiteren Lösungsmittels erforderlich, das aber häufig mit den übrigen Partnern in unerwünschte Wechselwirkung tritt. So erhält man zum Beispiel in der zweidimensionalen Chromatographie oft schon nach dem ersten Lauf verwaschene Flecke. Ferner stößt die Wahl eines für alle anwesenden Substanzen geeigneten Lösungsmittels auf Schwierigkeiten, so daß es ein großer Vorteil ist, wenn man für die im ersten Lauf getrennten Substanzen oder Substanzgemische mit verschiedenen Lösungsmitteln weiter trennen oder identifizieren kann. In solchen Fällen muß dieses Substanzgemisch auf den Startpunkt eines neuen Chromatogramms übertragen werden.

Zur Durchführung dieser Operation sind mehrere Methoden ausgearbeitet worden. Sie beruhen meistens darauf, daß der Chromatogrammfleck gelöst und die Lösung auf den Startpunkt des neuen Chromatogramms aufgetragen wird.

Die Durchführung dieser Methoden erfordert entweder besondere Hilfsmittel oder einen relativ großen Zeitaufwand; besonders dann, wenn auf eine quantitative Überführung der Substanz Wert gelegt werden muß.

* Adresse: Köln-Weidenpesch, Monheimerstr. 26.

Eine neuartige Methode für die Überführung einer Substanz von einem Chromatogramm auf den Startpunkt eines neuen wurde erstmalig von *Wyatt*[1] beschrieben. Er extrahierte den aus dem Chromatogramm an einem Ende spitz zugeschnittenen Papierstreifen nach Art eines absteigenden Chromatogramms. Die zu übertragende Substanz tropfte dann auf den Startpunkt des neuen Chromatogramms. Diese Methode ist für leicht lösliche Substanzen, die mit der Lösungsmittelfront wandern, geeignet. Sie hat aber den Nachteil, daß man, vor allem bei weniger leicht löslichen Substanzen, sehr große Startpunktflecken erhält und daß außerdem der Zeitaufwand erheblich ist.

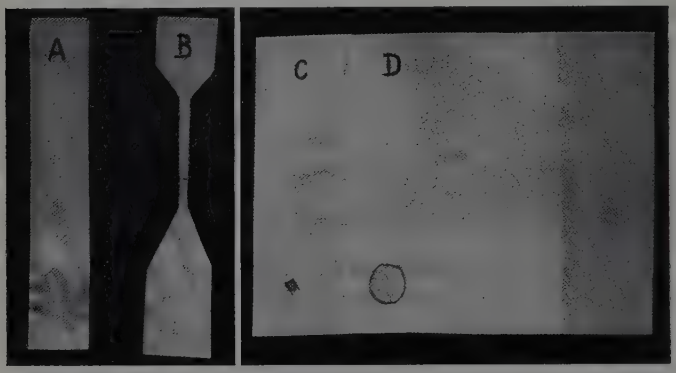


Abb. 1. Übertragung einer Substanz von einem Chromatogramm auf den Startpunkt eines anderen

Moore und *Boylen*[2] verbesserten dieses Verfahren dadurch, daß sie die Verdunstung des Lösungsmittels vom Startpunkt des neuen Chromatogramms durch einen Luftstrom beschleunigten. *Gregory*[3] entwickelte dieses Verfahren weiter, indem er aufsteigend statt absteigend extrahiert und das Lösungsmittel mit einem Strom erwärmter Luft (aus einem Haartrockner) verdunstet. Dadurch wird zwar der apparative Aufwand gegenüber der Methode von *Moore* und *Boylen* verringert, aber keine grundsätzliche Verbesserung erzielt, wie etwa kleinere und gleich große Startpunktflecken. Die Schwierigkeiten dieses Verfahrens sind verschiedener Art. Bei Verwendung dünner Papiersorten oder geringviskoser Lösungsmittel neigt der ausgeschnittene Papierstreifen — auch wenn er aufgerollt ist — zum Umknicken. Alle aufgezählten Methoden versagen vollständig bei der Anwendung höher siedender Lösungsmittel, das heißt solcher mit niedrigem Dampfdruck bzw. hoher Verdampfungsenthalpie. Schließlich ist es nur bei peinlicher Konstanthaltung aller

Versuchsbedingungen möglich, genau gleich große Startpunktflecke zu erhalten, die zudem noch genügend klein sind.

Alle diese Nachteile lassen sich vermeiden, wenn man, wie in der Abb. 1 *A* bis 1 *D* gezeigt, die Substanz, die sich als Chromatogrammfleck auf dem Papier befindet (Abb. 1 *A*) zunächst mit dem von *Reimers*[4] beschriebenen Stabofen konzentriert (Abb. 1 *B*). Der erhaltene hochkonzentrierte Fleck wird ausgeschnitten und auf den Startpunkt des neuen Chromatogramms gelegt (Abb. 1 *C*).

Dieser wiederum liegt auf der auf zirka 6 bis 8 mm Durchmesser erweiterten Bohrung eines der beiden Heizkörper des Stabofens, wie in Abb. 2 dargestellt.

Aus einer feststehenden Kapillare läßt man dann das Lösungsmittel auf die konz. Substanz laufen — ähnlich, wie es *Weisz*[5] für die Ringofenmethode beschreibt. Wie bei der Ringofenmethode verdampft das Lösungsmittel, wenn es den inneren Rand des Heizkörpers erreicht hat. Da der Durchmesser dieses inneren Randes wesentlich kleiner ist, ist der erhaltene Ring (Abb. 1 *D*) klein genug, um als Startpunkt für ein neues Chromatogramm zu dienen.

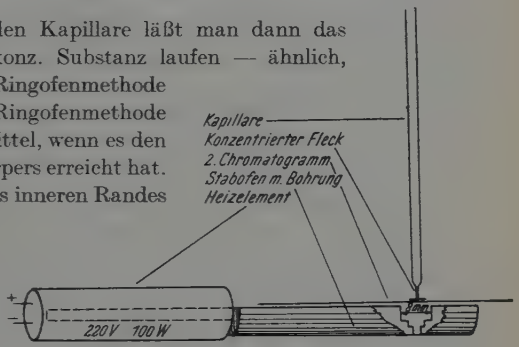


Abb. 2. Heizkörper des Stabofens mit erweiterter Bohrung zur Übertragung einer Substanz von einem Chromatogramm auf ein anderes

Mit wenigen Tropfen Lösungsmittel ist es ohne weiteres möglich, den aus dem Streifen (*B*) ausgeschnittenen Fleck quantitativ auszuwaschen, also die Substanz quantitativ auf das neue Chromatogramm zu übertragen.

Eine Übertragung nach der beschriebenen Methode ist im allgemeinen nach 30 Minuten beendet. Die reine Arbeitszeit beträgt noch nicht einmal 10 Minuten.

Zusammenfassung

Zur Übertragung einer in einem Papierchromatogramm isolierten Substanz wird vorgeschlagen, diese mit Hilfe des in der ersten Mitteilung beschriebenen Stabofens zu konzentrieren. Der kurze Streifen wird dann ausgeschnitten und auf den neuen Chromatogrammbogen gelegt. Nach Art der Ringofenmethode wird die Substanz auf das neue Papier übertragen. Den Ringofen ersetzt hierbei eine auf etwa 8 mm erweiterte Bohrung eines Heizelementes des Stabofens. Es wird ein als Startpunkt für ein neues Chromatogramm geeigneter Ring von etwa 8 mm Durchmesser erhalten.

Summary

The rod furnace described in the first paper[4] is suggested for concentrating the substance when it is desired to transfer a material isolated in a paper chromatogram. The short strip is then cut out and laid on the new chromatogram sheet. The substance is transferred to the new paper in the manner used in the ring furnace method. The ring furnace is replaced here by an opening of a heating element of the rod furnace, the opening being enlarged to about 8 mm. A ring about 8 mm in diameter is obtained; it is suitable as the starting point for a new chromatogram.

Résumé

On recommande le passage d'une substance isolée sur un chromatogramme pour la concentrer au moyen du four décrit dans la première partie[4]. On découpe alors de courtes bandes et on les dispose sur la nouvelle feuille à chromatographie. La substance passe sur le nouveau papier, suivant la méthode du four annulaire. Un alésage d'environ 8 mm d'un élément de chauffage du four à bâtonnet remplace ici le four annulaire. Un anneau convenable d'environ 8 mm de ⌀ y est maintenu comme point de départ pour un nouveau chromatogramme.

Literatur

[1] *G. R. Wyatt*, Biochem. J. **48**, 581 (1951).
[2] *A. M. Moore* und *J. B. Boylen*, Science **118**, 19 (1953).
[3] *G. F. Gregory*, Science **121**, 169 (1954).
[4] *H. Reimers*, Mikrochim. Acta [Wien] **1961**, 150.
[5] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 667.

Aus dem Privatlaboratorium des Verfassers*

Der Stabofen, ein Hilfsmittel der Mikrochemie. III

Qualitative Analyse durch Extraktion auf dem Papier

Von

Harald Reimers

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 19. August 1960)

Bei der Ausführung qualitativer Analysen ist die Auftrennung von Substanzgemischen in ihre Komponenten eine der wichtigsten Maßnahmen. Im Mikromaßstab bedient man sich dazu häufig der Extraktion auf dem Papier nach der Ringofenmethode von *Weisz*[1]. Dabei werden die löslichen Komponenten in den Ring gewaschen, während die unlöslichen Anteile in der Mitte der Filterpapierscheibe zurückbleiben. Diese können ausgeschnitten, auf ein anderes Filter übertragen und erneut ausgewaschen werden. Hingegen ist eine weitere Trennung des in der Ringzone befindlichen Gemisches nach der Ringofenmethode nur schwer möglich. Ein weiterer Nachteil der Ringofenmethode ist die Tatsache, daß die extrahierten Substanzen nicht oder nur unwesentlich angereichert werden können. Außerdem erfolgt die Lösungsmittelzufuhr von Hand und diskontinuierlich, so daß während der Dauer der Extraktion eine ständige Wartung erforderlich ist.

Diese Schwierigkeiten lassen sich in einfacher Weise umgehen, wenn man statt des Rundfilters einen Filterpapierstreifen und an Stelle des Ringofens den schon näher beschriebenen Stabofen[2] benutzt. Der Streifen, auf dem sich der zu analysierende Substanzfleck befindet, wird am oberen Ende in den Ofen eingespannt, während das untere Ende in das Lösungsmittel taucht. Das aufsteigende Lösungsmittel verdampft dann am Stabofen unter Zurücklassung der extrahierten Substanz. Durch Verschiebung des Filterpapierstreifens gegen den Ofen können mehrere Extraktionen auf demselben Papier nacheinander durchgeführt

* Adresse: Köln-Weidenpesch, Monheimerstr. 26.

werden. Im allgemeinen ist das aufsteigende Verfahren dem absteigenden vorzuziehen, worauf schon früher[2] hingewiesen wurde.

Die Extraktion, bzw. die Lösungsmittelzufuhr erfolgt also beim Stabofen kontinuierlich, selbsttätig und ohne Wartung. Das verkürzt nicht nur die reine Arbeitszeit, sondern stellt auch einen großen Vorteil bei Reihenuntersuchungen dar. Die Stabofenmethode gestattet ferner bei der ersten Extraktion eine Anreicherung auf das 10- bis 50fache, was nach der Ringofenmethode nicht möglich ist.

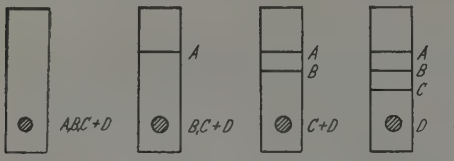


Abb. 1. Trennung von vier Komponenten mit positiv spezifischen Lösungsmitteln

Der wesentliche Vorteil des Stabofenverfahrens liegt aber in der größeren Auswahlmöglichkeit der Lösungsmittel. Im Falle der Ringofenmethode ist man aus den eingangs erwähnten Gründen bei einer Trennung an Lösungsmittel gebunden, die nur die abzutrennende Komponente lösen. Wir wollen ein solches Lösungsmittel hier als positiv spezifisch bezeichnen.

Bei der Trennung eines aus vier Komponenten — A, B, C und D — bestehenden Gemisches wird im Falle der Ringofenmethode erst die Substanz A mit einem für A positiv spezifischen Lösungsmittel extrahiert,

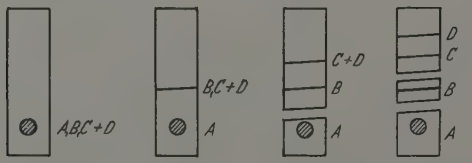


Abb. 2. Trennung von vier Komponenten mit negativ spezifischen Lösungsmitteln

das heißt vom Startfleck in die Ringzone gewaschen. Der Startfleck, der noch die Komponenten B, C und D enthält, wird ausgeschnitten, auf ein neues Filter gelegt und erneut mit einem für B positiv spezifischen Lösungsmittel behandelt. Wenn man dieses Verfahren noch einmal wiederholt, sind alle vier Komponenten getrennt. Einfacher kann man in diesem Fall zu dem gleichen Ergebnis gelangen, wenn man mehrere Ringöfen mit verschiedenen Durchmessern oder einen Ringofen mit mehreren verschiedenen einsetzbaren Ringen verwendet.

Die entsprechende Anwendung des Stabofens ist in Abb. 1 angedeutet. Zunächst wird — wie oben — A aus dem Gemisch extrahiert. An Stelle

des Ausschneidens und Auflegens auf ein neues Filter oder Einbau eines kleineren Ringes wird der Papierstreifen um einige Millimeter hinaufgezogen und das Lösungsmittel gewechselt. Anschließend wird B mit dem neuen Lösungsmittel extrahiert, worauf dann in gleicher Weise auch C und D voneinander zu trennen sind.

In der Tabelle 1 ist dieses Verfahren als Methode I verzeichnet.

Da die Stabofenmethode eine mehrmalige Extraktion ein und derselben Komponente in einfacher Weise gestattet, ist auch die umgekehrte Arbeitsweise möglich, alle Komponenten bis auf eine zu extrahieren, die am Startfleck zurückbleibt. Man bedient sich hierzu eines Lösungsmittels, das wir sinngemäß als für die zurückbleibende Komponente negativ spezifisch bezeichnen. Diese Methode ist in der Abb. 2 skizziert und in der Tabelle 1 mit II gekennzeichnet.

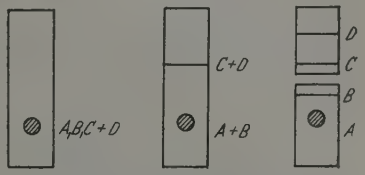


Abb. 3. Trennung von Komponenten mit Gruppenlösungsmitteln

Aus dem Gemisch, das wiederum die Komponenten A, B, C und D enthalten soll, werden die Komponenten B, C und D mit einem für A negativ spezifischen Lösungsmittel extrahiert. Der A enthaltende Startfleck wird abgeschnitten, der im Stabofen verbleibende Streifen nach unten verschoben und die Komponenten C und D mit einem für B negativ spezifischen Lösungsmittel extrahiert. Der nächste Schritt führt dann in analoger Weise zur Trennung der beiden Komponenten C und D.

Tabelle 1

Methode	I	II	III
Ausgangslsg. enthält..	A+B+C+D	A+B+C+D	A+B+C+D
a) 1. Lösungsmittel ..	A + spez.	A — spez.	Gruppenlsgm.
Ergebnis der 1. Extraktion	[A]+(B+C+D)	(A)+[B+C+D]	(A+B)+[C+D]
b) 2. Lösungsmittel ..	B + spez.	B — spez.	weitere Trennung
Ergebnis der 2. Extraktion	[B]+(C+D)	(B)+[C+D]	erfolgt wie unter c) beschrieben
c) 3. Lösungsmittel ..	C + spez. oder umgekehrt		
Ergebnis der 3. Extraktion	[C]+(D) oder umgekehrt		
Die Methode ist für Ringofen	geeignet	bedingt geeignet	ungeeignet
für Stabofen	geeignet	geeignet	geeignet

Mit dem Ringofen ist eine derartige Arbeitsweise nur möglich, wenn das zweite und das dritte Lösungsmittel außerdem gegenüber A bzw. A und B indifferent sind, eine Voraussetzung, die nur sehr selten zutrifft.

Sind die verwendeten Lösungsmittel für eine Komponente weder positiv noch negativ spezifisch, sondern wirken sie als Gruppenlösungsmittel, so wendet man die in Tabelle 1 mit III bezeichnete und in Abb. 3 schematisch dargestellte Methode an. Aus dem wieder A, B, C und D enthaltenden Gemisch wird zunächst die Gruppe A + B extrahiert, während die Gruppe C + D zurückbleibt. Der Streifen wird dann in zwei Teile geschnitten, von denen der eine die Komponenten A + B, der andere die Komponenten C + D enthält. Mit Hilfe positiv oder negativ spezifischer Lösungsmittel werden dann in beiden Streifen die einzelnen Komponenten getrennt.

Mit der Zahl der Komponenten des zu analysierenden Gemisches gewinnt dieses dritte Verfahren und seine Kombination mit den anderen beiden Methoden sehr stark an Bedeutung.

In der Tabelle 1 sind die extrahierten Komponenten in eckigen, die nicht extrahierten, also am Startpunkt verbliebenen Komponenten in runden Klammern eingetragen. Die positiv spezifischen Lösungsmittel sind als + spez., die negativ spezifischen als — spez. mit Angabe der jeweiligen Bezugskomponente eingetragen. Die Bezeichnung A + spez. bedeutet also z. B. ein für A spezifisch positives Lösungsmittel.

Durch die Verwendung des Stabofens an Stelle des Ringofens wurde also die Auswahlmöglichkeit unter den vorhandenen Lösungsmitteln wesentlich erweitert. Viele Trennungen, die mit der Ringofenmethode oder dem Verfahren I mangels geeigneter spezifischer Lösungsmittel nicht durchführbar sind, können nach dem Verfahren II oder III durchgeführt werden.

Zusammenfassung

Der in der ersten Mitteilung beschriebene Stabofen wird zur Extraktion auf dem Papier angewendet. Ein Papierstreifen mit dem zu extrahierenden Substanzfleck wird an einem Ende in das Extraktionsmittel eingehängt. Das auf- oder absteigende Lösungsmittel verdampft dann am Stabofen unter Zurücklassung der extrahierten Substanz. Durch Verschiebung des Papierstreifens gegen den Ofen können mehrere Extraktionen nacheinander durchgeführt werden. Der erhaltene Substanzstrich kann als Startpunkt für eine neue Extraktion dienen, so daß ein bereits extrahiertes Gemisch weiter zerlegt werden kann. Gegenüber der Ringofenmethode wurde die Auswahlmöglichkeit der Lösungsmittel erweitert und die Arbeitsweise vereinfacht. Die Konzentration der extrahierten Substanzen und damit die Empfindlichkeit der Nachweisreaktionen wird ebenfalls gesteigert.

Summary

The rod furnace described in the first paper[2] is used for extraction on paper. A paper strip containing the fleck of material to be extracted is suspended by one end in the extraction liquid. The ascending or descending solvent then evaporates on the rod furnace leaving the extracted substance behind. By advancing the paper strip toward the furnace, several extractions can be accomplished in succession. The resulting substance streak can serve as the starting point of a new extraction, so that a mixture which has already been extracted can be decomposed still farther. In comparison with the ring furnace method, the possibility of choice of solvent is extended and the working method is simplified. The concentration of the extracted substances and consequently the sensitivity of the detection reactions are likewise enhanced.

Résumé

On applique le four à bâtonnet décrit dans la première communication[2] à l'extraction sur papier. On suspend une bandelette de papier portant à une extrémité la tache de la substance à extraire dans un agent extracteur. Le solvant, en montant ou en descendant, s'évapore donc sur le four à bâtonnet en abandonnant la substance extraite. En déplaçant la bande de papier contre le four on peut effectuer plusieurs extractions les unes après les autres. Le dépôt de substance obtenu peut servir de point de départ à une nouvelle extraction, de sorte que l'on peut mieux analyser un mélange déjà extrait. On a étendu la possibilité de sélectionner le solvant par rapport à la méthode du four annulaire, et l'on a simplifié les conditions de travail. De même, on a accru la concentration de la substance extraite et ainsi la sensibilité des recherches.

Literatur

[1] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 667.
[2] *H. Reimers*, Mikrochim. Acta [Wien] **1961**, 140.

Aus dem Institut für medizinische Chemie und der I. Medizinischen Universitätsklinik Debrecen, Ungarn

Die Bestimmung des Eisens und Kupfers in Blutserum

Von

I. Dezső und T. Fülöp

(Eingegangen am 29. August 1960)

In den drei letzten Jahrzehnten gewann die Bestimmung der „Spurenelemente" — besonders des Eisens und des Kupfers — sowie die Aufklärung ihrer physiologischen und pathologischen Funktionen mehr und mehr an Bedeutung. Derzeit sind schon eine Reihe pathologischer Zustände bekannt, bei denen die Kenntnis des Serumeisen- und -kupferspiegels, bzw. deren *Quotient* wichtig ist. Der Quotient Fe/Cu hat sich — nach mehreren Untersuchungen — als eines der verläßlichsten Merkmale für die Unterscheidung des Verschlußikterus und der hepatitischen Gelbsucht erwiesen[1–6]. Dieser Quotient ist auch ein differentialdiagnostisch wichtiges Symptom bei Anämien, er kann als Wegweiser auch bei der Behandlung von Eisenmangelzuständen dienen[7].

Es ist daher verständlich, daß immer wieder Mitteilungen über die Bestimmung des Eisens und des Kupfers und über deren gemeinsame Bestimmung in der Fachliteratur erschienen[8–13]. Diese Methoden erfordern teils zu große Mengen an Serum, teils sind sie umständlich. Wir haben uns deshalb bemüht, ein Verfahren auszuarbeiten, das verhältnismäßig wenig Serum benötigt und einfach ist.

Ursprünglich bedienten wir uns für die Eisenbestimmung des unsererseits etwas modifizierten Ramsayschen Verfahrens[14–16], später der unsererseits modifizierten Methode von *Bothwell* und *Mallett*[17,18], wobei die Hämolyse weniger stört. Das Kupfer bestimmten wir mit Bleidiäthyldithiocarbaminat[19,20]. Nun haben wir diese beiden Methoden umgestaltet und vereinfacht, bzw. nach den oben erwähnten Gesichtspunkten kombiniert.

Prinzip der Methode

Die an Serumeiweiß gebundenen Metalle Eisen und Kupfer werden mit Salzsäure abgespalten. Das Eiweiß wird mit Trichloressigsäure

gefällt. Das Eisen wird nach Reduktion mit Hydroxylaminhydrochlorid mit α,α'-Dipyridyl bestimmt. Dann wird das Kupfer mit einer Lösung von Bleidiäthyldithiocarbaminat in n-Butanol ausgeschüttelt und gemessen.

Reagenzien

Salzsäure, 2-n;
Trichloressigsäure p. a., 20%ig;
Natriumacetat p. a., 50%ig;
Komplexon III p. a., 2,5%ige, wäßrige Lösung.

Eisenstammlösung: 1 g Eisendraht p. a. wird in 6-n Salzsäure auf dem Wasserbad gelöst, die Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand in 0,1-n Salzsäure gelöst. Die Lösung wird auf 1 l ergänzt. Diese Stammlösung wird hundertfach verdünnt.

Kupferstammlösung: 1 g Elektrolytkupfer wird in 20 ml 6-n Salpetersäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der Rückstand in 1 l 0,1-n Salzsäure gelöst. Diese Stammlösung wird hundertfach verdünnt.

Eisenreagens: 0,4 g α,α'-Dipyridyl werden in 5 ml Eisessig gelöst, 1 g Hydroxylaminhydrochlorid zugegeben und das Gemisch mit bidest. Wasser auf 100 ml verdünnt.

Kupferreagens[20]: 0,05 g Bleiacetat (p. a.) werden in bidest. Wasser gelöst und 2,5 ml 10%iges Kaliumnatriumtartrat zugegeben. Das Gemisch wird mit 2-n Kalilauge alkalisiert. Um Kupfer- und Eisenspuren zu maskieren, geben wir 2,5 ml n Kaliumcyanidlösung zu und fällen mit einer wäßrigen Lösung von 0,06 g Natriumdiäthyldithiocarbaminat. Der Niederschlag wird mit einem Jenaer G 4-Filter abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und in n-Butanol gelöst. Die Lösung wird mit n-Butanol auf 500 ml aufgefüllt. Das Reagens hält sich in einer braunen Glasflasche ein Jahr.

Durchführung der Bestimmung

3 ml Serum werden mit 1,5 ml 2-n Salzsäure versetzt und 10 Minuten stehen gelassen. Dann wird 1,5 ml 20%ige Trichloressigsäure zugegeben. Nach gründlichen Durchmischen wird zentrifugiert. Für die Bestimmung des Eisens werden 2 ml, für die Bestimmung des Kupfers 1 ml Lösung benützt.

Für die Messung des Eisens geben wir zu 2 ml Lösung 0,5 ml Eisenreagens und 1,5 ml 50%iges Natriumacetat. Die Lösung wird 15 Minuten stehen gelassen. Dann erfolgt die Messung in einer Kleinküvette bei 5 cm Schichtdicke unter Vorschalten des Filters S 53 im Pulfrich-Photometer. Als Vergleichslösung dient eine Blindprobe. Eine Eichkurve zeigt die der gemessenen Extinktion entsprechenden Eisenwerte.

Für die Messung des Kupfers geben wir zu 1 ml Lösung 0,30 ml 50%iges Natriumacetat und 0,5 ml 2,5%iges Komplexon III. Das Gemisch wird in einem Schütteltrichter mit 5 ml Kupferreagens extrahiert. Nach ablassen der wäßrigen Phase messen wir in einer Kleinküvette bei 5 cm Schichtdicke unter Vorschalten des Filters S 43 im Pulfrich-Photometer. Als Vergleichslösung dient eine Blindprobe. Eine Eichkurve zeigt die entsprechenden Kupferwerte.

Die Methode wurde durch Messung bekannter Eisen- und Kupfermengen kontrolliert.

Tabelle 1

Serummuster	µg Fe/100 ml	µg Fe/100 ml zugegeben	µg Fe/100 ml gefunden	Δ %	µg Cu/100 ml	µg Cu/100 ml zugegeben	µg Cu/100 ml gefunden	Δ %
A	107,5	50	152,5	−3,2	37,5	52,7	97,5	+8,0
B	127,5	50	177,5	±0	85,0	79,1	177,5	+8,2
C	127,5	100	221,3	−2,7	88,8	79,1	172,5	+4,6
D	51,2	100	146,2	−3,3	247,5	—	250,0	+1,0
E	121,5	100	230,0	+3,8	176,3	—	182,5	+3,5
F	107,5	50	153,7	−2,4	116,2	105,5	225,0	+1,0
G	112,5	—	106,2	−5,6	110,0	105,5	221,2	+2,5
H	127,5	50	168,7	−4,9	116,2	79,1	204,7	+8,1
I	125,0	50	173,7	−0,7	77,5	52,7	131,2	+0,7
J	130,0	100	217,0	−5,6	83,7	105,5	190,5	+0,7
K	113,7	100	205,0	−4,0	112,0	—	107,5	−4,0

Auf Grund der Tabelle kann festgestellt werden, daß unsere Methode für die Bestimmung des Eisens und des Kupfers in Blutserum gut anwendbar ist.

Die Bestimmung des Kupfers ist einfacher als unsere frühere Methode[19,20], weil die weitläufige Einstellung des p_H unnötig ist. Wir brauchen weniger Reagenzien, auch der Blindwert ist geringer. Für die Bestimmung des Eisens benützen wir ein neues Reagens an Stelle von Dithiol. Wir verwenden Reagens und Reduktionsmittel in derselben Lösung.

Zusammenfassung

Durch Kombination zweier bekannter Methoden haben wir eine Methode zur Eisen- und Kupferbestimmung in einer Serumprobe ausgearbeitet. Das Verfahren ist einfach, verhältnismäßig schnell und für Serienuntersuchungen geeignet.

Summary

A method has been developed for determining iron and copper in one sample of serum by combining two known methods. The procedure is simple, relatively fast, and suitable for series studies.

Résumé

En combinant deux méthodes connues, nous avons mis au point une méthode de dosage du fer et du cuivre dans un échantillon de sérum sanguin. Le procédé est simple, relativement rapide et convient aux expériences en série.

Literatur

[1] *L. Benda, E. Riessel* und *G. Scholda*, Wien. klin. Wschr. **64**, 264 (1952).
[2] *F. Hutterer* und *T. Hunya*, Schweiz. med. Wschr. **87**, 190 (1957).
[3] *A. Keiderling* und *F. Scharof*, Ärztl. Forsch. **6**, I, 115 (1952).
[4] *G. Laudahn*, Dtsch. med. Wschr. **79**, 948 (1954).
[5] *J. Rechenberger*, Dtsch. Z. Verdauungs- u. Stoffwechselkrankh. **17**, 5 (1957).
[6] *M. Porgányi, G. Szécsy* und *L. Tardos*, Orvosi Hetilap. **100**, 428 (1959).
[7] *E. Kovács*, Orvosi Hetilap. **100**, 1569 (1959).
[8] *P. Eckey*, Z. inn. Med. **12**, 992 (1957).
[9] *F. Umland* und *F. G. Wyer*, Klin. Wschr. **33**, 237 (1955).
[10] *G. Zausch*, Ärztl. Wschr. **11**, 65 (1956).
[11] *B. Zak*, Clin. Chim. Acta (Amst.) **3**, 328 (1958).
[12] *J. W. Landers* und *B. Zak*, Amer. J. Clin. Path. **29**, 590 (1958).
[13] *N. Ressler* und *B. Zak*, Amer. J. Clin. Path. **28**, 549 (1957).
[14] *W. N. M. Ramsay*, Biochem. J. **53**, 227 (1953).
[15] *T. Fülöp* und *I. Dezsö*, Orvosi Hetilap. **97**, 173 (1956).
[16] *B. Ringelhann*, Orvosi Hetilap. **95**, 1161 (1956).
[17] *T. H. Bothwell* und *B. Mallett*, Biochem. J. **59**, 599 (1955).
[18] *G. Heténvi* und *I. Faredin*, Orvosi Hetilap. **96**, 1230 (1955).
[19] *I. Dezsö* und *T. Fülöp*, Kisérletes Orvostudomány **10**, 101 (1958).
[20] *I. Dezsö* und *T. Fülöp*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 592.

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften

Das Colloquium Spectroscopicum Internationale IX

wird in der Zeit vom 5. bis 10. Juni 1961 in Lyon stattfinden und vom Groupement pour l'avencement des méthodes spectrographiques organisiert werden.

Folgende Themen wurden in das Programm aufgenommen: Emission, Absorption im UV, im sichtbaren und im Gebiet der Röntgenstrahlen, Massen- und Gammaspektroskopie, Kernresonanzspektroskopie, Molekularspektroskopie (Absorption, Reflexion und Emission im IR-, im UV- und sichtbaren Gebiet, Raman-, Fluoreszenz- und Kernresonanzspektroskopie).

Neben Fachexkursionen ist wieder eine große Ausstellung spektroskopischer Geräte und Hilfseinrichtungen geplant.

Der Geschäftsführer der Arbeitsgruppe Spektroskopie und Kolorimetrie im Verein Österreichischer Chemiker, Herr Prof. Dipl.-Ing. *H. Svejda*, wurde in das Präsidium des Kolloquiums gewählt. Zwecks Einholung näherer Informationen wende man sich an die Adresse Wien IX, Währinger Straße 59, Tel. 33 06 86.

The Society for Analytical Chemistry

Special Meeting

A Special Meeting of the Society was held at 11 a. m. on Tuesday, September 20th, 1960, in the Lecture Theatre of the Royal Institution 21 Albemarle Street, London, W. 1. The Chair was taken by Mr. *J. G. Sherratt*, B. Sc., F. R. I. C., P. A. I. W. E., Vice-President of the Society.

The subject of the meeting was "The Chemist and Food Quality" and the following papers were presented and discussed:

"The Food Analyst Today and Yesterday", by *A. J. Amos*, B. Sc., Ph. D., F. R. I. C. (The Laboratories, Dudden Hill Lane, Willesden, London, N. W. 10).

"Some Applications of Research to the Study and Control of Consistency in Certain Foods", by *E. H. Steiner*, B. Sc., F. R. I. C. (The British Food Manufacturing Industries Research Association).

A description was given of four instruments which have been developed during the course of researches into the consistency of certain food products. These are the F. I. R. A. Jelly Tester, the F. I. R. A./N. I. R. D. Extruder, an adiabatic calorimeter and an experimental viscometer.

The first instrument can be used very simply for the routine control of the strength of jelly products. By slightly elaborating the technique the apparatus may be made to separate the elastic and viscous components

of jelly strength. The extruder, also, can be used in the control of quality and it was shown how information is derived on the tackiness and the firmness of fats.

The adiabatic calorimeter was developed in connection with a study of the crystallisation of cocoa butter and enables the proportions of solid phase in fats to be compared. Finally, from the need to study the viscosity of chocolate over a wide range of rates of shear, the experimental viscometer was designed to include measurements at very low shear rates such as may be met in the practical handling of this product.

"Estimation of the Polyphenolic Oxidation Products in Tea as an Assessment of Tea Quality—The Spectrophotometric Estimation of Theaflavins and Thearubigins in Black Tea Liquors", by *E. A. H. Roberts*, M. A., D. Phil., and *R. F. Smith*, B. Sc., F. R. I. C. (Indian Tea Association and J. Lyons and Company Ltd.).

The Löwenthal method for tannin estimation, uncorrected for non-tans, is useful in estimating total polyphenols in unprocessed tea-leaf. In tea manufacture two of these polyphenols, epigallocatechin and its gallate, are oxidised enzymically to yield a mixture of theaflavins, bisflavanols and thearubigins. These oxidation products play an important part in determining liquor characters of the manufactured tea. As the substrates oxidised form a fairly constant proportion of the total polyphenol content, Löwenthal titres correlate well with potential colour and strength.

Colour in tea is largely determined by the ratio of theaflavins to thearubigins, and this ratio is dependent upon manufacturing conditions. The total polyphenolic matter in black teas does not therefore necessarily correlate well with tasters' assessment of the colour and estimates of total polyphenolic substances are of comparatively little value.

A method based upon partitions of theaflavins and thearubigins between immiscible solvent pairs, has been developed in which theaflavins and thearubigin contents are measured spectrophotometrically. Using this method it has been shown that desirable tone of colour is associated with a relatively high theaflavin content and high ratio of theaflavin to thearubigin. Characters such as strength, briskness, and to a lesser extent, quality, are also affected by theaflavin and thearubigin contents.

The effects of variations in manufacturing conditions on the relative proportions of polyphenolic oxidation products were also discussed.

"The Analysis of Volatile Strawberry Flavours", by *D. S. Bidmead*, A. R. I. C. (Unilever Ltd.).

Synthetic flavour mixtures, particularly those which imitate fresh fruits, have been used by the food manufacturing industry for many years, and attempts to improve the synthetic flavours have stimulated investigations into the compositions of the natural fruit aromas. Strawberry flavour has been the subject of investigation by a number of workers during the past twenty-five years.

Early workers were faced with the difficult task of extracting very low concentrations of flavour components from large amounts of raw material and separating the components by fractional distillation or by crystallisation of solid derivatives. Some of the more abundant and stable components were identified, but a mixture of these bore little resemblance to the original flavour.

The new instrumental techniques of gas chromatography, infra-red and mass spectroscopy have helped considerably in the separation and identification of the components of natural flavours. The freshly pressed juice is stripped of its volatile flavour in a vacuum circulating evaporator and the aqueous distillate concentrated by further distillation through an efficient fractionating column. Extraction of the final distillate with ethyl chloride and careful removal of the solvent gives a water-free flavour concentrate. The flavour mixture is separated by gas chromatography into its components which are collected individually and examined by infra-red and mass spectroscopy. Where possible, derivatives are examined by column and paper chromatography, and ultra-violet spectroscopy to confirm the identifications.

Alcohols, aldehydes, ketones and esters have been found in strawberry flavour. The esters are the most important components and are responsible for the basic odour of strawberries. Some of the compounds reported present by earlier workers were shown to be artifacts produced by hydrolysis or degradation of these ester components. The extent to which this occurs depends very largely on the initial treatment of the juice and the speed of removal of the volatile flavour from it.

Joint Meeting

A Joint Meeting of the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry with the Polarographic Society and the Caithness Technical Society was held in the Lecture Hall, Dounreay Experimental Reactor Establishment, Thurso, Caithness, on Friday, 30th September, 1960, at 9.45 a. m.

The following papers were presented and discussed:

"Tesla-luminescence in Inorganic and Organic Systems", by *R. J. Magee*, M. Sc., Ph. D., A. R. I. C. (Queen's University, Belfast).

The phenomenon of tesla-luminescence was first observed and investigated some thirty years ago by workers in the Chemistry Department of Queen's University, Belfast. After a few years, however, for reasons unknown, interest in the subject died out. Using modern methods and a new approach the field has now been re-investigated and this paper was a report on the progress of these re-investigations. The new developments include a simplified tesla-generator and sample tube, and improved methods for the detection of the spectra obtained. Details of the equipment employed were given and the results obtained with a number of organic and inorganic compounds were presented. The range and possibilities of the technique were discussed.

"Applications of Polarography in Industrial Analysis", by *G. F. Reynolds*, M. Sc., F. R. I. C. (Chemical Inspectorate, Woolwich Arsenal).

The principles of polarography were briefly mentioned and the scope of the method was outlined with examples related to industrial applications. Instrumentation was considered with special reference to modern commercially-available apparatus and that designed to increase the scope of the method and to avoid chemical separation. In particular derivative, subtractive, oscillographic, alternating current, square-wave and pulse polarography were discussed.

Finally a number of established and novel techniques were described to indicate actual and possible applications of the method. These included polarography in fused salt media, continuous determination of oxygen in

water, determination of toxic materials in effluent, the polarography of gases and of solid suspensions, chromatopolarography, continuous flow techniques, monitoring of industrial atmospheres for toxic materials and polarography by remote control.

"The Assay of Carbon-14 and Other Low-energy β-emitters", by *J. C. Bevington*, M. A., Ph. D., D. Sc. (University of Birmingham).

Accounts were given of methods for the assay of ^{3}H, ^{14}C, ^{35}S and ^{36}Cl, suitable for routine use in connection with chemical tracer work. For assay of tritium and ^{14}C, gas counting techniques using acetylene and carbon dioxide respectively, were described. In both cases, the preliminary treatment of specimens involves combustion and manipulation of gases on a vacuum line. For all four isotopes mentioned, it is possible to use scintillation counting in solution. This technique has notable advantages but also serious limitations which were discussed. A brief account was given of uses of these isotopes in polymer chemistry particularly for the determination of end-groups and other minor constituents of the molecules.

Ordinary Meeting

An Ordinary Meeting of the Society was held at 7 p. m. on Wednesday, 5th October, 1960, in the Meeting Room of The Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London, W. 1. The Chair was taken by the President of the Society, Mr. *R. C. Chirnside*, F. R. I. C.

The following papers were presented and discussed:

"Paper Chromatography of Some Organo-tin Compounds", by *D. J. Williams*, B. Sc., and *J. W. Price*, Ph. D., F. R. I. C. (Tin Research Institute, Fraser Road, Greenford, Middlesex).

The paper partition chromatography of some organo-tin compounds, R_nSnX_{4-n} was described. The developing solvents used are butanol–pyridine–water, butanol–ethanol–water, butanol–ammonia–water and aqueous pyridine. The organo-tin compounds are detected by spraying with catechol violet after initial oxidation of compounds of the types R_4Sn and R_3SnX by ultraviolet irradiation, which renders them sensitive to the spray. Diphenyltin and triphenyltin compounds can be separated and recovered quantitatively.

"A Procedure for Determining the Molar Extinction Coefficient of Metal Dithizonates", by *H. M. N. H. Irving*, M. A., D. Phil., D. Sc., F. R. I. C., and *R. S. Ramakrishna*, B. Sc. (Inorganic Chemistry Laboratory, University of Oxford, South Parks Road, Oxford).

Methods for evaluating the molecular extinction coefficient of metal complexes of dithizone were reviewed and a new method of general applicability was proposed. The procedure was illustrated by the determination of the molecular extinction coefficient of silver and mercury dithizonates.

"The Spectrophotometric Determination of Microgram Amounts of Calcium", by *J. R. W. Kerr* (Laboratory of the Government Chemist, Dudley House, Endell Street, London, W. C. 2).

A procedure has been developed for determining calcium with glyoxal bis-(2-hydroxyanil). In alkaline solution, calcium reacts with the reagent to an absorption maximum at 520 nm. The colour obeys Beer's law in the range 0 to 4 p. p. m. of calcium, and no interference is encountered from up to 50 p. p. m. of magnesium.

Groupe de la Chimie Analytique

Séance du Mercredi 12 Octobre 1960

La séance est ouverte à 17 h 30, sous la présidence de M. *Maurice Lemoigne*, membre de l'Institut.

La séance débute par quelques communications relatives à la vie du Groupe:

— un nouveau membre, M. *Pierre Belin*, chef de Travaux de Chimie au collège scientifique universitaire de Tours, présenté par MM. *Clément Duval* et *Louis Roger*, fait partie de la Société;

- la remise des Prix de Chimie Analytique aux deux lauréats, M. *Pierre Blanquet*, Ingénieur E. N. S. C. P. et M. *Guy Delarue*, Ingénieur E. P. C. I., aura lieu le Mercredi 9 Novembre 1960, par M. *Maurice Letort*, Directeur des Recherches Scientifiques au C. E. R. C. H. A. R., remplaçant le Président M. *Paul Toinet*, empêché;

— le 10 Octobre, les Présidents et Secrétaires des quatre grandes Sociétés de Chimie Analytique se sont réunis sous la présidence de M. le Professeur *Charlot*, pour confronter leurs programmes annuels et prendre diverses résolutions.

Par l'importance et l'actualité de son sujet: «*Les méthodes d'analyse des engrais dans le cadre du Marché Commun*», cette séance a attiré un auditoire nombreux.

Le Président *M. Lemoigne* donne la parole à M. *Clément Duval*, Directeur de Recherches au C. N. R. S., pour une *position du problème*.

Les méthodes françaises légales pour doser l'azote, le phosphore et le potassium datent de 1934. A l'époque, ces méthodes avaient été établies avec soin, en vue de l'obtention du maximum de reproductibilité. Il faut pourtant remarquer qu'elles étaient moins perfectionnées qu'elles ne le sont devenues aujourd'hui et que les engrais à analyser n'étaient pas aussi nombreux ni aussi variés qu'à présent. Certains pays ont été conduits à réviser leurs méthodes pour que les nouvelles fabrications puissent être légalement appréciées. Comme les législations des pays voisins n'ont pas toujours suivi, les conclusions peuvent être surprenantes.

De telles raisons ont provoqué des initiatives officielles aussi bien que privées. En France, l'AFNOR, après des études collectives importantes, a pu présenter à l'homologation de nouvelles normes. Parallèlement, un certain nombre de sociétés productrices d'engrais complexes et appartenant tant au secteur privé qu'au secteur nationalisé, ont uni leurs efforts pour étudier les méthodes d'analyses dans les pays de l'O. E. C. E. et, plus particulièrement, dans ceux du Marché Commun, afin de connaître les incidences du choix de telle ou telle méthode sur la commercialisation d'un même engrais dans divers pays.

La séance étant nécessairement chargée, M. *Clément Duval* prie les auditeurs de noter au passage leurs observations et de les suggérer par lettres adressées à la secrétaire du groupe de la Chimie Analytique, Melle *Harmelin*, 11 rue Pierre Curie. Si besoin est, une séance spéciale et exceptionnelle de discussion pourrait être organisée en Février 1961.

Nous ne donnerons ici qu'un bref résumé de chacune des conférences. Le texte intégral paraîtra dans un prochain numéro de «Chimie Analytique».

Le Président *M. Lemoigne* donne la parole à M. *Fernand Dussol*, Ingénieur Chef de Groupe à l'O. N. I. A., pour exposer le *dosage de l'azote*.

La production des engrais azotés de synthèse ne cesse de se développer. L'analyse de l'azote dans les engrais et la codification des méthodes analytiques sont donc essentielles.

A l'opposé des autres éléments fertilisants, l'azote se présente dans les engrais sous des formes très diverses, ce qui complique fortement le problème analytique. Les techniques analytiques des engrais simples sont généralement d'application aisée. Par contre, l'analyse des engrais composés est d'une réalisation délicate. M. *F. Dussol* envisage successivement le dosage de l'azote total, de l'azote ammoniacal, de l'azote nitrique, de l'azote uréique, de l'azote cyanamidique et de l'azote organique.

On trouvera dans la littérature chimique et dans les publications de l'AFNOR les modes opératoires détaillés. De plus, les laboratoires spécialisés des producteurs d'engrais sont à la disposition de ceux qui désireraient obtenir de plus amples renseignements.

Le Président de Séance donne ensuite la parole à M. *Francis Nouyrigat*, Ingénieur E. N. S. C. P. aux Etablissements *Kuhlmann*, qui expose le *dosage du phosphore*.

Dans le cas de l'anhydride phosphorique, l'imprécision des textes officiels, rédigés à une époque où l'éventail des formes commerciales de cet élément était très étroit, rend indispensable des études de renouvellement et de coordination des méthodes officielles de contrôle.

Dans son exposé, M. *F. Nouyrigat* insiste sur la distinction entre le choix d'un mode de solubilisation sélectif et le dosage proprement dit de l'anhydride phosphorique, problèmes distincts mais souvent confondus, sur la nécessité d'appuyer toute proposition concrète par des essais statistiques, seul critère définitif valable, sur la présentation des améliorations et des généralisations qui viennent d'être définies par l'organisme français de normalisation et sur l'état actuel du problème des diverses solubilisations de l'anhydride phosphorique. Il signale enfin les dangers de toute normalisation internationale hâtive.

La séance se termine par l'exposé de M. *Norbert Mevel*, Ingénieur Chef de Groupe à la S. E. C. P. I. A., qui expose le *dosage du potassium*.

Dans le cas d'arbitrage, le dosage du potassium se faisait encore tout récemment selon deux méthodes gravimétriques, celle au perchlorate et celle au chloroplatinate, toutes deux légales dans le monde entier, mais qui n'en étaient pas moins longues, délicates et éminemment criticables. Deux nouvelles méthodes sont apparues, celle au tétraphénylborure de potassium et celle par photométrie de flamme. M. *Mevel* expose successivement les études collectives effectuées sur la reproductibilité des méthodes en Grande-Bretagne et en France, puis aux U. S. A. La France est la première à avoir adopté et normalisé une méthode instrumentale pour le potassium, la méthode photométrique. Deux hypothèses peuvent être formulées sur le choix d'une méthode internationale. Quelle que soit celle des deux hypothèses qui se vérifiera, le choix de l'O. E. C. E. se portera sur une méthode moderne et satisfaisante (tétraphénylborure ou photométrie de flamme) qui justifiera les travaux collectifs effectués jusqu'à ce jour.

La séance est levée à 19 h 40.

Buchbesprechungen

Monographs on the Radiochemistry of Elements*

Das im folgenden angeführte weitere Bändchen ist erschienen und kann von „The Office of Technical Services · Department of Commerce — Washington 25, D. C. — U. S. A." bestellt werden:

NAS-NS-3011: *The Radiochemistry of Zirconium and Hafnium.* 52 Seiten, $ 0,50. Autor: *E. P. Steinberg*, Argonne National Laboratory, Lemont, Illinois. January 1960.

Gas Chromatography Abstracts 1958. Herausgegeben von *C. E. H. Knapman* und *C. G. Scott* im Auftrage der Gas Chromatography Discussion Group. VII, 262 S. London: Butterworths Scientific Publications. 1960. Geb. 42s.

Das vorliegende Buch bringt in Form von Kurzreferaten eine Zusammenstellung aller gaschromatographischen Arbeiten, die bis Ende 1958 erschienen sind. Es ist als Anfang einer Buchreihe gedacht, die jährlich ergänzt werden soll.

Der 1. Teil (S. 1 bis 215) umfaßt 1468 Kurzreferate, die nach den Autoren alphabetisch geordnet sind. Neben dem Titel der Arbeit findet man den Autor, die Literaturstelle sowie eine kurze Inhaltsangabe. In den meisten Fällen ist auch die entsprechende Literaturstelle aus den Chemical Abstracts zitiert. Es wurden auch die Vortragsberichte der Symposien über Gaschromatographie aufgenommen, die sonst vielfach schwer zugänglich sind.

An die Kurzreferate schließt ein Autorenverzeichnis (S. 217 bis 226) sowie ein sehr ausführliches Sachverzeichnis (S. 227 bis 262) an. Dieses verdient besonders hervorgehoben zu werden. An Stelle einer alphabetischen Gliederung der Stichworte wird eine Unterteilung nach verschiedenen Themen, wie Theorie, Säulenpackung, Detektoren u. a. gebracht. Dies erleichtert nicht nur das Auffinden aller Stichworte, die zu einem bestimmten Thema gehören, sondern gibt auch eine Übersicht, nach welchen Gesichtspunkten ein bestimmtes Problem bereits behandelt wurde. In diesem Sinne eignet sich dieses Sachverzeichnis bestens als Grundlage für eine zweckmäßige Kartei.

Das vorliegende Buch kann für alle, die sich mit Gaschromatographie beschäftigen, empfohlen werden; denn es erspart nicht nur viel Arbeit bei der Registrierung der einschlägigen Publikationen, sondern erleichtert auch das Auffinden bestimmter interessierender Zusammenhänge.

G. Kainz-Wien

---

* Siehe Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 484, 623.

J. Heyrovský: **Polarographisches Praktikum.** (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Band IV.) Zweite, neubearb. Aufl. Mit 105 Abb., VIII, 116 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1960. Plastikeinband DM 19,80.

Das Buch stellt eine *Einführung* in die polarographischen Arbeitsmethoden dar und ist bei der sprunghaften Weiterentwicklung der Polarographie in Theorie und Praxis für den fortgeschrittenen Studenten und den an der Methode interessierten Analytiker unentbehrlich.

Die Haupteinteilung der 1. Auflage — erster Teil „Meßanordnungen", zweiter Teil „Polarographische Bestimmungen" — wurde beibehalten. Die Kapitelanzahl innerhalb des ersten Teiles, vor allem aber die Zahl der Abbildungen wurde jedoch wesentlich vermehrt und der gesamte Inhalt auf den neuesten Stand gebracht.

Ausgehend von der einfachsten Anordnung wird im 1. Teil zunächst die polarographische Methode an Hand einiger Beispiele erläutert. In einem zusätzlichen Kapitel werden die verschiedenen Stromarten, die bei polarographischen Untersuchungen auftreten können, behandelt. Besonders begrüßt wird die Einführung des Begriffes „Grenzstromtitration" im Kapitel „Polarometrische Titrationen". Die Begriffsbildung geht allerdings nicht auf *B. Breyer*, sondern auf *E. Lange* zurück [Z. angew. Chem. **62**, 84 (1950)]. Anschließend wird der photographisch registrierende Polarograph eingehend beschrieben, wobei in der neuen Auflage auch „Ableitungsschaltung" und „Dämpfen der Galvanometer-Oszillationen" besprochen werden. Ein Abschnitt ist der Auswertung polarographischer Aufnahmen gewidmet, in einem weiteren werden die verschiedenen Möglichkeiten der quantitativen polarographischen Analyse aufgezeigt.

Im 2. Teil wird an zahlreichen Beispielen polarographischer Bestimmungen der Einfluß und das Entfernen von Luftsauerstoff erörtert. Ein Kapitel befaßt sich mit mikroanalytischen Untersuchungen. Ferner wird gezeigt, wie störende Maxima beseitigt werden können. In einem weiteren Abschnitt werden Anleitungen zur Analyse einer Lösung unbekannter Zusammensetzung gegeben. Tabellen mit Depolarisationspotentialen und ein Verzeichnis der erforderlichen Reagenzien und Geräte erleichtern dem polarographisch Ungeschulten die Einführung. Das Kapitel über Oszillopolarographie wurde — da eine eigene Monographie existiert — in die neue Auflage nicht aufgenommen.

Literaturangaben und ein bibliographisches Verzeichnis bilden den Abschluß des empfehlenswerten Buches. *N. Konopik*-Wien

A. F. Holleman †: **Einfache Versuche auf dem Gebiet der organischen Chemie.** Eine Anleitung für Studierende, Lehrer an höheren Schulen und Seminaren sowie zum Selbstunterricht. Achte, durchgesehene und erweit. Aufl. von *Leonhard Schuler*. Mit 8 Abb., XX, 172 S. Berlin: W. de Gruyter u. Co. 1960. DM 9,80.

Das seinerzeit von *A. F. Holleman* herausgegebene und in den letzten Auflagen von *L. Schuler* umgearbeitete und ergänzte Büchlein enthält eine Reihe von wohldurchdachten, chemischen Versuchen, die sich mit einfachstem Inventar, meist schon in der Eprouvette, durchführen lassen. Das Bändchen wird wohl dem Hochschulchemiestudenten gewisse Anregungen bringen, ist aber doch in der Hauptsache für den im Untertitel erwähnten Interessentenkreis vorgesehen und auch zu empfehlen. Anfangs werden kurz die nötige Ausrüstung und die einfachen Arbeitsmethoden des Organikers beschrieben. Der weitere Text beschränkt sich hauptsächlich auf die saubere Beschreibung

der Versuche, ohne näher auf die Chemie des entsprechenden Gebietes oder irgend eine Theorie einzugehen. Da in dem Buch aber immer wieder auf andere Literatur, besonders laufend auf das Lehrbuch der organischen Chemie von *Holleman-Richter* (unter Angabe der Seiten), verwiesen wird, ist dies absolut kein Mangel. Das richtige Studium dieser zitierten Literatur ist natürlich eine Voraussetzung für den Sinn der durchgeführten Versuche. Eine Liste der behandelten Stoffe nach organischen Körperklassen geordnet (Kohlenwasserstoffe, Hydroxyverbindungen, Äther usw.) erleichtert das Auffinden bestimmter Verbindungen und Reaktionen. *M. Pailer*-Wien

Lehrbuch der organischen Chemie. Begründet von *A. F. Holleman* †. Bearbeitet von *Friedrich Richter*. 35. und 36., umgearb. und erweit. Aufl. Mit 113 Fig., XII, 646 S. Berlin: W. de Gruyter & Co. 1960. Kunststoffeinband DM 28,—.

Die Neuauflage des altbewährten Lehrbuches der organischen Chemie zeigt gegenüber der 33. bis 34. Auflage eine Erweiterung des Umfanges von 568 auf 646 Seiten. Wenn auch das eine oder andere Kapitel unter Weglassung von nicht mehr ganz aktuellem Stoff verkürzt werden konnte, ergab sich durch Aufnahme vieler neuer Erkenntnisse doch eine wesentliche Vergrößerung der Seitenzahl. Es ist zu begrüßen, daß viele neue Ergebnisse der Naturstofforschung berücksichtigt und wenigstens kurz referiert wurden. Alle diese Änderungen hier aufzuzählen, würde zu weit führen, und es sei nur erwähnt, daß das sehr aktuelle Gebiet der Eiweißstoffe und Aminosäuren, die Kohlehydrate, die Terpene, die Nucleinsäuren und Alkaloide ausführlicher als bisher besprochen wurden. Auch technologisch interessante Kapitel wurden an geeigneter Stelle eingeschoben und gelegentlich auch wichtige Erkenntnisse anderer Grenzgebiete, z. B. der Biologie und der Medizin, kurz referiert. Der bisher übliche, stofforientierte Aufbau des Buches wurde beibehalten, wobei mehr als bisher auch theoretische Kapitel eingeflochten wurden. Wir finden neben einer kurzen Besprechung der Elektronentheorie Einiges über chemische Bindung, Diskussionen bestimmter Reaktionsmechanismen, Allgemeines über nucleophile und aromatische Substitution u. dgl. Es bestehen nun zweifellos verschiedene Meinungen darüber, ob der Inhalt eines Lehrbuches nach stofflichen oder anderen Gesichtspunkten aufgebaut sein soll und welcher Form der größere didaktische Wert zukommt. Der „Holleman-Richter" ist in seiner Form zweifellos ein gutes Buch, das dem Studierenden der organischen Chemie, besonders dem Anfänger, empfohlen werden kann. Als Anregung sei vielleicht noch gesagt, daß das Lehrbuch an Wert gewinnen würde, wenn den neuen theoretischen Erkenntnissen der organischen Chemie noch etwas mehr Raum gegeben und diese harmonisch in den Stoff eingebaut würden. Die Elektronentheorie gibt uns z. B. heute die Möglichkeit, das Verhalten einer Verbindung oder den Ablauf einer Reaktion zu erklären, gelegentlich auch vorauszusagen. Der Studierende kann sich also heute sein Wissen mit Verständnis erarbeiten, während er es früher nur erlernen konnte. Natürlich kann das Buch bei seiner Zielsetzung das Studium eines Lehrbuches der theoretischen organischen Chemie nicht ersetzen. *M. Pailer*-Wien

O. Neunhoeffer: **Analytische Trennung und Identifizierung organischer Substanzen.** Für den Gebrauch in Unterrichtslaboratorien. Unter Mitarbeit von Dr. *Heinz Woggon* und Dr. *Günter Lehmann*. Mit 4 Abb., XII, 116 S. Berlin: W. de Gruyter u. Co. 1960. Geb. DM 18,—.

Das in erster Linie zum Gebrauch in Unterrichtslaboratorien bestimmte Buch hat weniger den Zweck, einen systematischen Trennungsgang zur qualitativen Analyse organischer Substanzen zu bieten, sondern es verfolgt vor allem didaktische Ziele und will den Studierenden mit den verschiedenen experimentellen Möglichkeiten zur Erkennung organischer Stoffe vertraut machen und ihn zur exakten Beobachtung des Verhaltens dieser Stoffe anleiten.

Der 1. Teil des Buches befaßt sich ausschließlich mit allgemeinen analytischen Grundlagen und Regeln bei der Darstellung einheitlicher Substanzen, ihrer Vorprüfung durch den qualitativen Nachweis der Elemente und funktionellen Gruppen, für die aus den physikalischen Eigenschaften und dem Verhalten bei allgemeinen Vorproben ableitbaren Schlußfolgerungen. Dieser Teil enthält auch einen eigenen Abschnitt über die Papierchromatographie, allerdings unter Beschränkung auf Zucker, α-Aminosäuren und Phenole. Der 2. Teil bietet einen „kurzen Trennungsgang" auf der Grundlage der Destillation unter Normaldruck bzw. im Vakuum und der Prüfung der hierbei erhaltenen Fraktionen vor allem hinsichtlich ihrer Löslichkeitseigenschaften und ihrer sauren, basischen oder neutralen Reaktion.

Den Schwerpunkt des Buches bildet wohl der den Identifizierungsreaktionen gewidmete 3. Teil, dessen einzelne Abschnitte charakteristische chemische Reaktionen der wichtigsten Verbindungsklassen enthalten.

Für den praktischen Gebrauch im Unterrichtslaboratorium setzt das Buch unbedingt die persönliche Unterweisung und experimentelle Anleitung voraus. Unmittelbar durchführbare Arbeitsvorschriften werden nicht gebracht. Wir hätten gerne gesehen, daß die Zweckmäßigkeit der Verwendung kleiner Substanzmengen beim analytischen Arbeiten stärker betont würde. Vor allem aber befremdet der Umstand, daß von der Anwendung der Tüpfelanalyse zur Erkennung organischer Substanzen überhaupt nicht die Rede ist, wiewohl diese Methode nicht nur sehr exakte Nachweismöglichkeiten bietet, sondern sicherlich auch sehr geeignet ist, den Studierenden zur eingehenden Beobachtung anzuregen und ihn zu tieferem Verständnis besonders in der organischen Analytik verwendbarer Reaktionen anzuleiten.

M. K. Zacherl-Wien

J. B. Niederl (New York) und *J. A. Sozzi* (Buenos Aires): **Microanálisis Elemental Orgánico.** XVIII, 285 S. Buenos Aires: 1958.

Dieses in spanischer Sprache abgefaßte Buch bringt nicht nur eine ausführliche Anleitung zur Durchführung qualitativer und quantitativer Elementaranalysen, sondern gibt auch einen kurzen Übersichtsbericht über die neuere Entwicklung dieses Gebietes.

Im 1. Teil (S. 1 bis 30) behandeln die Verfasser den qualitativen Nachweis der wichtigsten Elemente, die in organischen Verbindungen vorkommen. Die Nachweisreaktionen sind geschickt ausgewählt und sorgfältig wiedergegeben.

Der 2. Teil (S. 32 bis 211) beschäftigt sich mit den quantitativen Methoden der organischen Mikro-Elementaranalyse. Nach Beschreibung der Mikrowaage und ihrer Handhabung folgen im Detail Methoden zur Bestimmung wichtiger Elemente. Es werden langbewährte Verfahren gebracht, so die C-H-Bestimmung nach *Pregl*, die gravimetrische Halogen- und Schwefelbestimmung nach *Carius* sowie die N-Bestimmung nach *Kjeldahl* und *Pregl*. Bei jedem Verfahren wird das Prinzip, die Apparatur (mit Maßangaben), die Reagenzien sowie die Durchführung (mit Zeitplan) besprochen. Dann

folgen noch Hinweise aus der Praxis (Fehlerquellen, Anwendungsbereich) sowie ein Überblick über Alternativmethoden mit zahlreichen Literaturzitaten. Kurz erwähnt sind ferner die Bestimmungen von P, As, Se, O, B und F.

Der 3. Teil (S. 212 bis 239) ist der Bestimmung des Molekulargewichts gewidmet. Es wird eine ebullioskopische, eine kryoskopische und eine tensimetrische Methode sowie eine isotherme Destillationsmethode beschrieben. Im Anhang bringen die Verfasser eine Auswahl verschiedener Bücher über die qualitative und quantitative Mikroanalyse. Darauf folgen Reduktionstabellen für die N-Bestimmung, die mit Rücksicht auf die südlichen Länder bis 36° C erweitert sind.

Das Buch stellt eine recht brauchbare Anleitung zur Erlernung der genannten Mikromethoden dar, zumal die Verfasser auf Grund ihrer reichen Erfahrung jede Methode sehr zutreffend beschrieben haben. *G. Kainz*-Wien

P. W. West and *M. M. Vick:* **Qualitative Analysis and Analytical Chemical Separations.** 2. Aufl., XVI, 302 S. New York: The Macmillan Company. 1959. Geb. $ 4,50.

Das wohl als einführendes Lehrbuch in die analytische Chemie gedachte, ausgezeichnete Werk hat gegenüber der 1. Auflage in wesentlichen Teilen eine Änderung und Erweiterung erfahren. Die Autoren gehen nach wie vor von dem begrüßenswerten Grundgedanken eines Analysenschemas unter Ausschluß des Schwefelwasserstoffes aus und unterteilen die 26 wichtigsten Kationen unter Verwendung von Salzsäure, Natrium- und Ammoniumbenzoat, Ammoniumfluorid, Natronlauge und Ammoniumhydroxyd als Gruppenfällungsmittel. Die Anionen werden in acht Gruppen unterteilt, wobei die ersten aus der Ursprungslösung ausgeschieden werden und die restlichen Gruppen sich immer auf den aus der Ursprungslösung erhaltenen Sodaauszug beziehen.

Besonders hervorgehoben sei, daß für die Untersuchung der Kationen wie auch der Anionen maximal 2 ml Probelösung Verwendung finden und daß nicht filtriert, sondern zentrifugiert wird.

Der etwa 120 Seiten umfassende theoretische Teil bringt praktisch alles für die qualitative chemische Analyse Wesentliche. Vom dritten Teil sei das kurze Kapitel über Tüpfelreaktionen hervorgehoben, dessen weiterer Ausbau unter Weglassung des metallurgischen Teiles wünschenswert wäre.

Das in den USA bereits in 60 Instituten eingeführte und in zwei Sprachen übersetzte Buch stellt ein wertvolles Hilfsmittel für den Unterricht der qualitativen chemischen Analyse dar. *H. Malissa*-Wien

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52